

# Molekularstrahlepitaxie von II-VI Quantenpunkten

## D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)  
im Fach Physik

eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
der Humboldt-Universität zu Berlin

von  
Dipl.-Phys. Philipp Kratzert  
geb. am 30. Dezember 1970 in Heidelberg

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:  
Prof. Dr. J. Mlynek

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:  
Prof. Dr. B. Ronacher

Gutachter:

1. Prof. Dr. Henneberger
2. Prof. Dr. Köhler
3. Prof. Dr. Gerthsen

eingereicht am:	15. Februar 2002
Tag der mündlichen Prüfung:	3. Juli 2002

# Publikationen

- P.R. Kratzert, M. Rabe, F. Henneberger, *Comment on ‘Dynamics of Ripening of Self-Assembled II-VI Semiconductor Quantum Dots’*, Phys. Rev. Lett. **83**, 239 (1999).
- P.R. Kratzert, M. Rabe, F. Henneberger, *Formation and stability of II-VI self-assembled quantum dots revealed by in situ atomic force microscopy*, Appl. Surf. Sci. **166**, 332 (2000).
- P.R. Kratzert, M. Rabe, F. Henneberger, *Self-Organized Formation of Wide-Bandgap II-VI Quantum Dots*, Phys. Stat. Sol. **224**, 179 (2001).
- P.R. Kratzert, J. Puls, M. Rabe, F. Henneberger, *Growth and magneto-optical properties of sub 10 nm(Cd,Mn)Se quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **79**, 2814 (2001).
- D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, P.R. Kratzert, M. Rabe, F. Henneberger, *Influence of the growth procedure on the Cd distribution in Cd-Se/ZnSe heterostructures*, Appl. Phys. Lett., 22. July 2002.

# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>1</b>
1	Einleitung	2
2	Stand der Kenntnis	5
2.1	Bildung von Quantenpunkten . . . . .	5
2.2	Materialsystem CdSe/ZnSe . . . . .	13
2.3	Materialsystem (Cd,Mn)/ZnSe . . . . .	16
3	Präparation und Charakterisierung von II-VI-QP	19
3.1	Molekularstrahlepitaxie . . . . .	19
3.2	RHEED . . . . .	21
3.3	Ultrahochvakuum Atom-Kraft-Mikroskopie . . . . .	25
3.4	<i>Ex-Situ</i> -Charakterisierung . . . . .	28
<b>II</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>31</b>
4	Bildung von CdSe-Quantenpunkten	32
4.1	Heteroepitaxie von CdSe/ZnSe . . . . .	32
4.2	Thermische Aktivierung von pseudomorphen CdSe-Schichten . . .	39
4.3	Stabilität . . . . .	48
4.4	Bildungskinetik . . . . .	52
5	Bildung von (Cd,Mn)Se-Quantenpunkten	64
5.1	Heteroepitaxie von (Cd,Mn)Se/ZnSe . . . . .	64
5.2	Thermische Aktivierung von pseudomorphen (Cd,Mn)Se-Schichten	69
5.3	Magneto-Optik von (Cd,Mn)Se-QP . . . . .	74
6	Zusammenfassung	78
<b>A</b>	<b>Statistische Auswertung von AFM-QP-Aufnahmen</b>	<b>81</b>
A.1	Auswertung eines einzelnen Bildes . . . . .	81
A.2	Reproduzierbarkeit . . . . .	84

# Teil I

## Physikalische Grundlagen

# Kapitel 1

## Einleitung

Digitale Information und somit der *Transfer*, die *Verarbeitung* und *Speicherung* von Daten erfährt in unserer ‘Informationsgesellschaft’ einen stetigen Bedeutungszuwachs. Der Halbleiterlaser als optoelektronisches Bauelement nimmt in diesem Prozess an mehreren Stellen bereits eine elementare Funktion ein. Anwendung findet er beim optischen *Datentransfer* über Glasfaserkabel oder auch bei der optischen *Datenspeicherung* in Massenspeichermedien (CD, DVD).

Vollständig neue Anwendungen sowie erhebliche Steigerungen der Datenverarbeitungskapazitäten sind in der Zukunft mit neuartigen Laserlichtquellen, den *Quantenpunktlasern*, geplant, in denen Quantenpunkte als aktives Medium verwendet werden. Diese neuen Laser sollen sich durch deutlich optimierte Eigenschaften auszeichnen: (1) Reduktion des Schwellstromes - Energieeinsparung (2) Erhöhter differentieller Gewinn - Höhere Modulationsgrenzfrequenz (3) Erhöhte Temperaturstabilität - Aufwendige Kühlungen würden entbehrlich. Diese Verbesserungen der Gesamtperformance ließen sich in zukünftigen Anwendungen nutzbar machen: Zum Beispiel in schnell modulierbaren Lasern für die Datenkommunikation, beim Laserfernsehen in neuartiger Farbbrillanz sowie in hoch-effizienten Leuchtdioden als neue Weißlichtquelle.

Die Quantenpunkte, das aktive Medium der neuen Laser, bezeichnen Atomcluster von einigen tausend Atomen, die gegenüber dem makroskopischen Festkörper veränderte elektronische und optische Eigenschaften besitzen. Sie sind sogenannte Nanostrukturen, deren physikalische Eigenschaften einen Grenzbereich zwischen der Atomphysik und der Festkörperphysik definieren. Aufgrund ihrer geringen Abmessungen besitzen die Elektronen in den Quantenpunkten eine stark eingeschränkte Bewegungsfreiheit und können nicht mehr beliebige, sondern nur noch ganz bestimmte, diskrete Energien annehmen. Sie besitzen eine  $\delta$ -förmige Zustandsdichte, die auch als ‘nulldimensional’ (0D) bezeichnet wird. Während in klassischen Halbleiterlasern die chemische Zusammensetzung des Materials die Emissionswellenlänge festlegt, bietet der Quantenpunkt-Laser die Aussicht, die Spektrallinien durch die geometrischen Abmessungen zu beeinflussen.

Als epitaktisches Herstellungsverfahren für Quantenpunkte hat sich neben der Metallorganischen Gasphasenepitaxie insbesondere die Molekularstrahlepitaxie etabliert. Sie ermöglicht aufgrund des Ultra-Hoch-Vakuums einerseits eine sehr

hohe chemische Reinheit und kristalline Perfektion des Wachstums, als auch andererseits eine wachstumsbegleitende Kontrolle der Oberfläche. Die Molekularstrahlepitaxie zeichnet sich daher durch ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit, Grenzflächenperfektion und Schichtdickenkontrolle aus.

Während der überwiegende Teil der Untersuchungen zur Bildung von Quantenpunkten die Weiterentwicklung der bereits kommerziell genutzten III-V-Verbindungshalbleiterlaser zum Ziel hat, werden seit Mitte der 90-er Jahre auch intensiv breitlückige II-VI-Materialien (z. Bsp. (Cd,Zn)Se/ZnSe) studiert. Sie bieten einerseits die Aussicht für die erstmalige Realisierung eines grünen Lasers (Laserfernsehen) und stellen aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Ionizität andererseits ein interessantes alternatives Studienobjekt für die Erforschung der Quantenpunktbildung dar.

Die Untersuchungen am System CdSe/ZnSe befanden sich mit Beginn dieser Arbeit noch in einem sehr grundlegenden Stadium. Sowohl bezüglich der Morphologie der Quantenpunkte, ihrer Stabilität als auch ihrer chemischen Zusammensetzung existierte eine kontrovers geführte Debatte. Diese Fragestellungen bilden daher einen ersten Schwerpunkt dieser Arbeit.

Während die Theorie bereits viele Anwendungsmöglichkeiten von Quantenpunktlasern vorhersagen kann, befindet sich das Verständnis ihrer physikalischen Bildungsmechanismen noch immer am Anfang. Bekannt ist, dass die Bildung von Quantenpunkten als selbstorganisierter Umordnungsprozess beim Wachstum gitterfehlangelegter Heterostrukturen in Erscheinung tritt. Die grundlegende Frage, ob Thermodynamik oder Kinetik die Quantenpunktmorphologie determinieren, ist jedoch bislang ungeklärt. Die Aufklärung der Parameter und Mechanismen, welche die Quantenpunkt-Bildung kontrollieren, besitzt jedoch sowohl Bedeutung für die technologische Anwendung als auch für die Grundlagenphysik des Kristallwachstums. Diese Fragestellungen bilden daher einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit.

Eine ganz andere neuartige Anwendung von Quantenpunkten wird seit kurzem auf dem Forschungsgebiet ‘Spintronics’ untersucht, welches die Datenverarbeitung bzw. das Rechnen mit Spins erforscht. Es soll dabei der Weg für den *Quantencomputer* bereitet werden, der als kleinste logische Speichereinheit, nicht wie im Magnetspeicher magnetische Domänen als Bit, sondern einen quantenmechanischen Zustand, zum Beispiel den Spin des Elektrons, als ‘Qbit’ verwendet. Die Qbits können dabei im Gegensatz zu den Bits nicht nur die Zustände ‘Null’ oder ‘Eins’ annehmen, sondern zusätzlich alle möglichen Überlagerungszustände.

Quantenpunkte können auf Grund ihrer geringen Abmessungen einzelne Elektronen aufnehmen und eignen sich daher für das gezielte Studium einzelner Spins. Besonders geeignet für Untersuchungen des Spins sind dabei semimagnetische II-VI-Materialien. Sie zeichnen sich durch eine starke magnetische Aufspaltung der normalerweise entarteten elektronischen Zustände im Magnetfeld aus (Riesen-Zeeman-Effekt), und bieten daher die Möglichkeit, gezielt die elektronischen Zustände zu manipulieren. Die Kombination beider Effekte, d. h. die Erzeugung semimagnetischer II-VI-Quantenpunkte, bietet dann die Aussicht, in naher Zu-

kunft gezielt die Manipulation und Kontrolle einzelner Spins an technologisch relevanten Systemen zu verwirklichen. Aus diesem Grund existiert ein rasant steigendes Interesse an den wachstumskorrelierten und optischen Eigenschaften semimagnetischer Quantenpunkte. Erste explorative Untersuchungen zum Wachstum semimagnetischer Quantenpunkte bilden deshalb den 3. Schwerpunkt dieser Arbeit.

Nachdem in Kapitel 2 der Stand der Kenntnis zur Quantenpunktbildung und der untersuchten Systeme CdSe/ZnSe sowie (Cd,Mn)Se/ZnSe beschrieben wurde, wird im 3. Kapitel die verwendete experimentelle Technik vorgestellt. Im 4. Kapitel werden dann die Untersuchungen zur Quantenpunktbildung am System CdSe/ZnSe vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf einer umfassenden *in-situ*- und *ex-situ*- Analyse der CdSe-Quantenpunktmorphologie sowie ihrer Bildungsmechanismen. Kapitel 5 ist ersten Untersuchungen des Wachstums und den magneto-optischen Eigenschaften von (Cd,Mn)Se/ZnSe-Quantenpunkten gewidmet.

# Kapitel 2

## Stand der Kenntnis

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen der Bildung von Quantenpunkten und der Stand der experimentellen Forschung am Materialsystem  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}/\text{ZnSe}$  dargestellt werden.

### 2.1 Bildung von Quantenpunkten

Die Herstellung null-dimensionaler Halbleiterheterostrukturen ist auf Grund der Bandbreite möglicher Anwendungen seit dem Beginn der 90-iger Jahre von verstärktem wissenschaftlichen Interesse (Kap. 1). Da die konventionellen Verfahren der Lithographie bzw. Maskierung in Verbindung mit Ätztechniken an ihre technologischen Grenzen gelangt sind [1], ist in diesem Zusammenhang das selbstorganisierte Wachstum von zunehmender Bedeutung. Die selbstorganisierte Bildung von Quantenpunkten bezeichnet einen Umordnungsprozess eines heteroepitaktisch aufgewachsenen Kristalls A auf einem Substrat B unterschiedlicher Gitterkonstante. In dessen Verlauf ordnen sich Teile der vormals glatten Oberfläche des Materials A in Atomclustern von einigen tausend Atomen, den sogenannten Quantenpunkten, um. Diese Form des selbstorganisierten Wachstums bietet die Aussicht versetzungsfreie Quantenpunkte sehr geringer Größenverteilung innerhalb eines einzelnen wachstumsbegleitenden Prozesses zu erhalten. Ziel der gegenwärtigen Forschung ist ein grundlegendes Verständnis der selbstorganisierten Reorganisation, welches es ermöglicht, reproduzierbar Quantenpunkt (QP)-Morphologien einer gewünschten Größenverteilung herzustellen. Wenngleich jedoch die Bildung dreidimensionaler Volumenkeime seit über 50 Jahren bekannt ist [2] und einen der grundlegenden Modi der Festkörperepitaxie<sup>1</sup> darstellt ist man von diesem Ziel noch immer weit entfernt. Es existieren insbesondere unterschiedliche Auffassungen darüber, welche grundlegenden physikalischen Mechanismen die QP-Morphologie determinieren, wie im Folgenden dargelegt werden soll.

---

<sup>1</sup> Epitaxie : gesetzmäßig orientiertes Aufwachsen von einkristallinen Schichten auf einkristallinem Substrat.



**Thermodynamik der Keimbildung** Die Zustandsfunktion, welche die Thermodynamik des Kristallwachstums und der Phasenübergänge beschreibt, ist die freie Enthalpie  $G = G(N_i, \xi_i, p, T)$ . Ein System, bestehend aus der Gesamtheit wechselwirkender Teilchenarten  $N_i$ , befindet sich im Gleichgewicht, wenn seine freie Enthalpie  $G$  minimal ist. Die inneren Parameter  $\xi_i$  legen die Form des Kristalls fest,  $p, T$  sind der Druck bzw. die Temperatur. Das chemische Potential  $\mu_i$  bezeichnet den mit einer Änderung der Teilchenzahl verbundenen Energiegewinn/-verlust des Systems. Es gilt [3]:

$$G(N_i, \xi_i, p, T) = \sum_i \mu_i N_i; \quad \mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i} \quad (2.1)$$

Eine Phase  $\alpha$  bezeichnet ein homogenes Gebiet mit einheitlichen Eigenschaften (zum Beispiel  $\mu_\alpha$ ). In der Molekularstrahlepitaxie wird der Übergang einer nichtkondensierten Phase  $\alpha$  an der Oberfläche einer kristallinen Phase  $\gamma$  in eine kristalline Phase  $\beta$  beobachtet. Voraussetzung für diesen Phasenübergang ist, dass die durch die Kristallbildung von  $N$  Atomen entstehende Änderung der freien Enthalpie negativ ist [2]:

$$\Delta G = N(\mu_\beta - \mu_\alpha) + \phi_\beta + \phi_{\beta\gamma} - \phi_\gamma \quad (2.2)$$

Während eine Benetzung, d. h. die Bildung einer Adsorptionsschicht an der Oberfläche, auch bei Untersättigung ( $\mu_\beta > \mu_\alpha$ ) auftreten kann, so ist die im Folgenden angenommene Übersättigung ( $\mu_\beta < \mu_\alpha$ ) Voraussetzung für makroskopisches Wachstum [2]. Die Bilanz der Enthalpien ( $\phi_\beta, \phi_{\beta\gamma}, \phi_\gamma$ ) der neuerzeugten Oberfläche  $\beta$  und der Grenzfläche  $\beta\gamma$  mit der abgedeckten Oberfläche  $\gamma$  entscheidet über den Modus der Keimbildung. Die Enthalpiebeiträge der Kanten und Ecken werden zunächst vernachlässigt. Von entscheidender Bedeutung sind die partiellen Extremwerte von  $\Delta G$  nach der Größe des sich bildenden Kristalls  $N$  und dessen Form  $\xi_i$ :

$$(\mu_\alpha - \mu_\beta) = \frac{\partial}{\partial N}(\phi_\beta + \phi_{\beta\gamma} - \phi_\gamma)_{\xi_i, p, T} \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi_i}(\phi_\beta + \phi_{\beta\gamma} - \phi_\gamma)_{N, p, T} = 0 \quad (2.4)$$

Die verallgemeinerte Thomson-Gibbsche Gleichung (Gl. 2.3) dient dabei zur Bestimmung der minimalen stabilen Keimgröße, die auch als *kritische Keimgröße*  $N^*$  bezeichnet wird, sowie der verrichteten *Keimbildungsarbeit*  $\Delta G^*$ . Die verallgemeinerte Gibbsche Minimumsbedingung für die Form eines Kristalles im stabilen oder instabilen Gleichgewicht (Gl. 2.4) ermöglicht dahingegen eine Klassifizierung der drei grundlegenden Wachstumsmoden.

Untersucht wird das Verhalten eines quaderförmigen Flächenkeims lateraler Ausdehnung  $l$ , und der Höhe  $h$ . Alle Oberflächen  $F$  des Keims sollen identische

spezifische Oberflächenenthalpien  $\sigma_\beta$  besitzen ( $\phi_\beta = \sum_{i=1}^5 \sigma_\beta F_\beta$ ). Mit  $\xi = \frac{h}{l}$  und  $V = hl^2$  lässt sich Gl. 2.4 schreiben:

$$\frac{\partial}{\partial \xi_i} [l^2(\sigma_\beta + \sigma_{\beta\gamma} - \sigma_\gamma) + 4lh\sigma_\beta] = 0 \quad (2.5)$$

Demzufolge lassen sich 3 Spezialfälle unterscheiden:

1. Vollmer-Weber-Modus (Abb. 2.1a)

$$\sigma_\gamma < \sigma_\beta + \sigma_{\beta\gamma} \quad h > 0 \quad (2.6)$$

Ein stabiler Keim muss eine bestimmte Höhe überschreiten ( $h > 0$ ). Unmittelbar auf der Oberfläche bilden sich dreidimensionale Keime, die die Verrichtung einer Keimbildungsarbeit  $\Delta G^* \propto \Delta\mu^{-2}$  erfordern.

2. Stranski-Krastanov-Modus (Abb. 2.1b)

$$\sigma_\gamma > \sigma_\beta + \sigma_{\beta\gamma} \quad h < 0 \quad (2.7)$$

Entspricht der keimbildungslosen Benetzung auf einem sehr attraktiven Substrat. Nach dem Wachstum einer oder mehrerer Monolagen ist die Ausgangsbedingung jedoch nicht mehr erfüllt, und es erfolgt im Allgemeinen dreidimensionale Keimbildung auf der neu entstandenen Oberfläche (s. Punkt 1).

3. Frank-van der Merwe Modus (Abb. 2.1c)

$$\sigma_\gamma = \sigma_\beta + \sigma_{\beta\gamma} \quad h = 0 \quad (2.8)$$

Die Bindung der adsorbierten Atome an das Substrat ist in diesem Fall stärker als die Bindung der Atome untereinander. Es erfolgt eine Benetzung und die Bildung zweidimensionaler Keime, die bereits ab der ersten Monolage stabil wachsen. Dieser Fall tritt lediglich in der Homoepitaxie auf.

**Keimbildung verspannter Filme** Man unterscheidet im Anfangsstadium des Wachstums zwischen einer 2D-Phase, dem Flächenkeim und einer 3D-Phase, dem Volumenkeim. Bei der Bildung dreidimensionaler Strukturen ist die Überwindung einer Keimbildungsarbeit bzw. Barriere erforderlich. Die für den Stranski-Krastanov-Modus abgeleiteten Zusammenhänge besitzen allgemeine Gültigkeit und sind von der Ursache der Übersättigung bzw. des Wechsels der Grenzflächenenthalpien unabhängig. So wurde der Stranski-Krastanov-Modus erstmals für die Abscheidung eines Ionenkristalls  $A^+B^-$  auf einem Ionenkristall mit identischem Gitterparameter jedoch unterschiedlicher Valenz  $C^{2+}C^{2-}$  beschrieben [5].

Der Parameter, der innerhalb der Heteroepitaxie für die Bildung dreidimensionaler Strukturen verantwortlich gemacht wird, ist die Gitterfehlانpassung

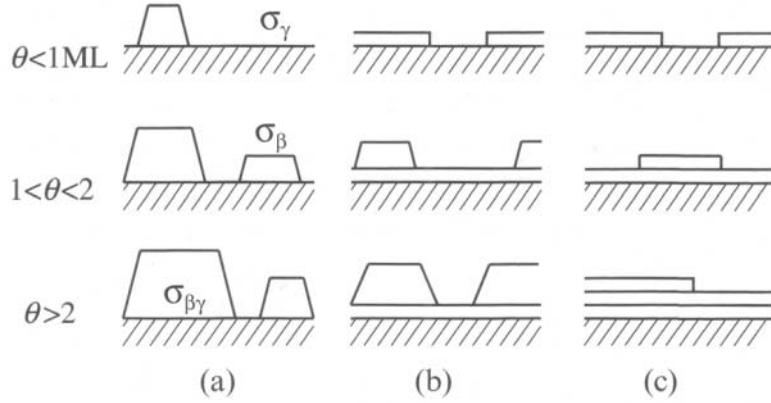


Abbildung 2.1: Schema der drei klassischen Wachstumsmoden: a) Vollmer-Weber b) Stranski-Krastanov c) Frank-van der Merwe (nach [4])

$\epsilon = (a_\beta - a_\gamma)/a_\gamma$  [1]. Sie erzeugt in der pseudomorph verspannten Schicht eine linear mit der Schichtdicke anwachsende Deformationsenergie. Durch die Bildung dreidimensionaler Volumenkeime (Quantenpunkte) kann diese Verspannung nun (partiell) relaxiert werden. Dieser Mechanismus gilt als Ursache für den in der Heteroepitaxie beobachteten Stranski-Krastanov Übergang eines 2D-Wachstums in ein 3D-Wachstumsregime.

In einer vereinfachten Beschreibung wird angenommen, dass sich die Änderung der freien Enthalpie (Gl. 2.2) bei der QP-Bildung nur aus dem Energiegewinn durch Relaxation und dem Energieverlust durch die Erzeugung zusätzlicher Oberfläche zusammensetzt (Abb. 2.2):

$$\Delta G(N) = AN + BN^{\frac{2}{3}} \quad (2.9)$$

$$A = \mu_{3D} - \mu_{2D} = -\Omega E \epsilon^2 \quad B = (\xi_\beta \sigma_\beta + \xi_{\beta\gamma} (\sigma_{\beta\gamma} - \sigma_\gamma)) \quad (2.10)$$

$\mu_{2D}$  bezeichnet das chemische Potential des pseudomorph verspannten Atoms in der metastabilen 2D-Schicht vor dem Phasenübergang,  $\mu_{3D}$  den entsprechenden Wert im relaxierten Quantenpunkt.  $\Omega$  ist das Atomvolumen,  $E$  der Elastizitätsmodul. Die Übersättigung  $\Delta\mu$  ist also im Gegensatz zur Kondensation durch den Abbau der Verspannung verursacht. Der Austausch zwischen beiden Zuständen geschieht über die Phase der mobilen Adatome [6]. Der Beitrag der Oberflächenenthalpien ist komplex und von der Form des Volumenkeims abhängig. In einer einfachen Annahme ist er jedoch zunächst proportional zu  $N^{\frac{2}{3}}$ .  $\xi_{\beta,\beta\gamma}$  repräsentieren die Formparameter der Oberfläche der 3D Phase bzw. der Grenzfläche zwischen 2D und 3D Phase. Aus Gleichung 2.9 lassen sich zwei grundlegende Aussagen ableiten :

1. Die Änderung der Enthalpie besitzt kein Minimum (Abb. 2.2), d. h. lediglich die unendlich ausgedehnte Struktur, der Volumenkristall, ist stabil. Die gebildeten Quantenpunkte unterliegen daher der ‘Ostwald-Reifung’

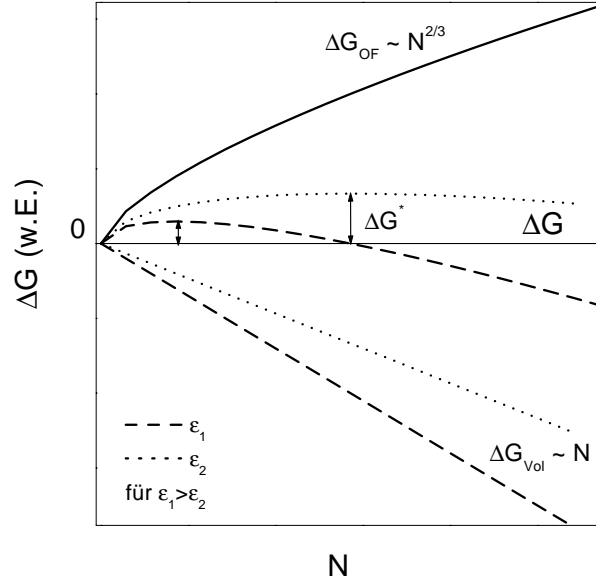


Abbildung 2.2: Änderung der freien Enthalpie bei der Bildung von 3D Inseln

Dies bedeutet, dass die mittlere Inselgröße durch einen Materialtransfer von kleinen zu großen Inseln zunimmt, bis alles verfügbare Material in einem einzigen großen ‘gereiften’ Cluster übrigbleibt [6].

2. Die kritische Keimgröße  $N^*$  und die zugehörige Keimbildungsarbeit  $\Delta G^*$  nehmen mit abnehmendem Gittermisfit  $\epsilon$  zu (Abb. 2.2).

Die Tatsache, dass im Allgemeinen weder die spezifischen Enthalpien der Ober- und Grenzflächen, noch die Form der Quantenpunkte bekannt sind, verhindert eine vollständige analytische Beschreibung des Systems. Über die bisher erläuterten grundlegenden Erkenntnisse zur Keimbildung hinaus, existieren bislang eine Anzahl aktueller Veröffentlichungen, welche die Gleichgewichtsthermodynamik spezieller Quantenpunktsysteme behandeln. Eine der vieldiskutierten offenen Fragen betrifft dabei die Existenz eines thermodynamisch stabilen Quantenpunkt-Zustandes, wie dieser erstmalig von Shchukin 1995 [7] unter bestimmten Annahmen nachgewiesen wurde. Shchukin untersucht die Änderung der freien Energie beim Übergang eines verspannten Films zu relaxierten pyramidenförmigen Inseln. Die entscheidende Stabilisierung des QP-Systems entsteht in seinem Modell durch die Erweiterung von Gl. 2.9 durch Beiträge zusätzlicher elastischer Relaxation, die von den Kanten induziert wird [7]. Shchukin erhält als Ergebnis ein globales Minimum der Energie/Atom in der 3D- Insel als Funktion der Inselgröße [8]. Daruka erweitert diese Rechnung, indem er das im 2D-Film zurückbleibende verspannte Material, die Benetzungsschicht, in die Energiebilanz miteinbezieht sowie die Änderung der atomaren Bindung in der Grenzfläche zwischen Substrat und Film berücksichtigt und erhält ebenfalls stabile QP-Phasen [9]. Jedoch ergibt sich anhand seiner Arbeit, dass mit zunehmender Bedeckung das QP Ensemble reifen müsste. Einen ähnlichen Ansatz wählt Wang [10], der

gleichermaßen das Gesamtsystem aus Benetzungsschicht und QP untersucht, und ebenfalls sowohl stabile, als auch reifende Phasen postuliert. Im Unterschied zu den bereits erwähnten Arbeiten nimmt er jedoch eine konstante Inseldichte als Eingangsparameter an und setzt voraus, dass die Quantenpunkte alle eine identische Größe und Form besitzen.

Alle thermodynamischen Beschreibungskonzepte des Wachstums und des 2D-3D-Phasenübergangs besitzen dabei lediglich im (bzw. nahe dem) Gleichgewicht Gültigkeit. Im Gleichgewicht treten gegeneinander gerichtete Prozesse mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf, es findet an keinem Punkt eine Zu- oder Abnahme der miteinander wechselwirkenden Subsysteme statt. Ein thermodynamisch kontrollierter Phasenübergang befindet sich zu jedem Zeitpunkt im quasireversiblen Gleichgewicht. Innerhalb der Molekularstrahlepitaxie (MBE) besitzen Effusionsquellen und Substrat stark unterschiedliche Temperaturen und sind daher nicht isotherm [11]. Im Gegensatz zur Flüssigphasenepitaxie bzw. der Kristallzüchtung aus der Schmelze findet das Kristallwachstum innerhalb der MBE daher grundsätzlich weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht statt [11]. Die MBE ist ein kinetisch kontrollierter Nicht - Gleichgewichtsprozess, dessen makroskopischer Endzustand von dem Pfad durch die verschiedenen möglichen kinetischen Einzelprozesse abhängig ist [12].

Bei der Keimbildung von Clustern aus wenigen Atomen versagen zusätzlich die makroskopischen thermodynamischen Konzepte, wie z. Bsp. der Begriff der Oberflächenenergie [4]. Es ist daher für ein tiefergehendes Verständnis des 2D-3D-Phasenüberganges von entscheidender Bedeutung die Kinetik des Wachstums bzw. der Keimbildung [13] zu berücksichtigen.

**Übergangskinetik** Während die Thermodynamik die Physik der Gleichgewichtszustände beschreibt, liefert die Kinetik den Weg ins Gleichgewicht von einem bestimmten Ausgangszustand. Dies geschieht, indem die kinetischen Raten aller relevanten mikroskopischen Prozesse ermittelt und miteinander in Bezug gesetzt werden.

In Abb. 2.3 sind die wesentlichen an Wachstum und Keimbildung beteiligten atomaren Platzwechselvorgänge an der Oberfläche dargestellt. Während des Wachstums treffen an der Oberfläche des Substrates bei einem Druck  $p$  der Molekularstrahlen Atome mit einer Rate  $R = p(2\pi mkT)^{-1/2}[m^{-2}s^{-1}]$  an der Oberfläche ein ( $m$ = Molekulargewicht). Es entstehen nach der Adsorption Adatome auf der Oberfläche, die sich unter Überwindung einer Aktivierungsbarriere  $E$  auf der Oberfläche bewegen (Abb. 2.3). Die Platzwechselfrequenz wird durch die Diffusionskonstante  $D(E, T) = D_0 \exp(-E/k_B T)$  beschrieben ( $D_0 \simeq 10^{13}s^{-1}$  ist die Schwingungsfrequenz der Atome ).

Im Allgemeinen können einzelne Prozesse während des Wachstums kinetisch verboten sein (z.Bsp. Keimbildung, Interdiffusion), andere im *lokalen* Gleichgewicht <sup>2</sup>, während wieder andere durch kinetische Raten begrenzt sind [12].

---

<sup>2</sup>Man postuliert die Existenz von über kleinen Bereichen ausgedehnten *lokalen* Gleichgewichten zwischen der Übergangsschicht NSTL (Near-surface transition-layer - Bereich zwischen

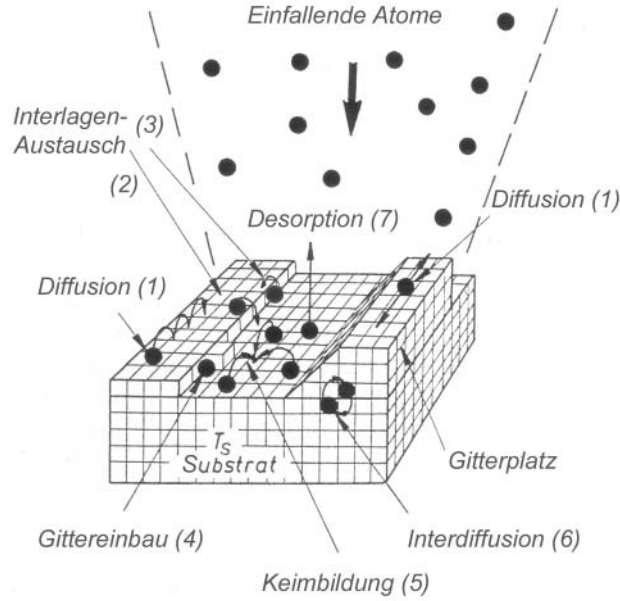


Abbildung 2.3: Schema der elementaren Grenzflächenprozesse beim Phasenübergang Gasphase-Festkörper. (1) Diffusion auf der Oberfläche  $E_D$ , (2, 3) Interlagen-austausch d.h. Abwärts-  $E_\downarrow$  bzw. Aufwärtssprung  $E_\uparrow$  über eine Stufenkante, (4) Anlagerung  $E_S$  (bzw. Desorption) an eine Stufenkante oder die Halbkristalllage, (5) Anlagerung an einen Keim der Größe  $i$  - Keimbildung  $E_i$ , (6) Interdiffusion  $E_I$ , (7) Rückverdampfung ins Vakuum  $E_A$  (wird üblicherweise vernachlässigt) (nach [11])

Die zwei wichtigsten Ansätze zur Modellierung der kinetischen Prozesse auf der Oberfläche sind: 1. Die Monte Carlo Simulation als eine sehr rechenintensive Methode bei der jeder einzelne Platzwechselvorgang der Realmorphologie stochastisch simuliert wird [15]. 2. Die Erstellung von Mean-field-Ratengleichungen, d. h. Bilanzgleichungen der kinetischen Prozesse, die es ermöglichen, sich einstellende stationäre Zustände des Wachstums zu bestimmen [16]. Es sind in diesem Verfahren jedoch nur Aussagen über mittlere Parameter der Oberfläche zugänglich. Entscheidende Eingangsparameter dieser beiden theoretischen Konzepte sind die Aktivierungsbarrieren  $E$  der Platzwechselvorgänge. Diese können bei Halbleitern mit gerichteter Bindung aus der Anzahl der zu lösenden Bindungen<sup>3</sup> abgeschätzt werden [3]. In einem einfachen 2-Parameter Modell wird ein kubisches Gitter angenommen, dessen Basis 6 nächste Nachbarn besitzt, die alle mit der identischen Paarbindungsenergie  $E_N$  aneinander gekoppelt sind, und die für einen Interlagenaustausch die Barriere  $E_B$  überwinden müssen [17]. Die Wahrscheinlichkeit für einen Platzwechselvorgang nimmt mit der Anzahl der zu lösenden (hinzugewonnenen) Bindungen ab (zu).

Gasphase und Kristalloberfläche der aus thermisch äquilibrierten physi- und chemisorbierten Atomen besteht) und der Kristalloberfläche [14].

<sup>3</sup>Änderung der atomaren Koordination des Anfangs- und Endzustandes

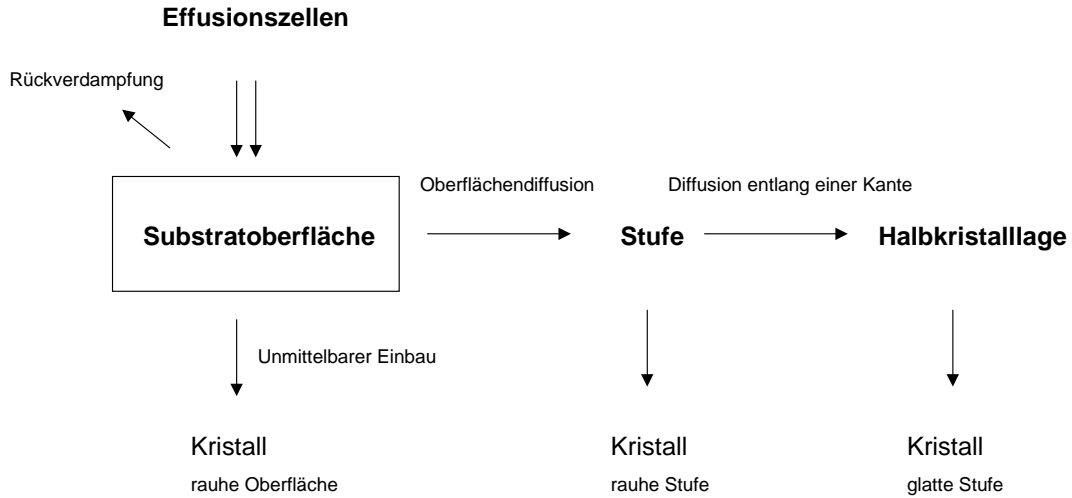


Abbildung 2.4: Schema der Oberflächendifusionsprozesse (nach [19])

Während der 3D-Inselbildung findet ein Materialtransport von mobilen einfach gebundenen Adatomen und kleinen instabilen Inseln zu größeren stabilen Inseln statt. Man definiert in Analogie zur Thermodynamik eine kritische Inselgröße, die gerade noch instabil ist. In einer Bilanzgleichung des Materialtransportes kann durch Rekursion aus der Oberflächenkinetik eine zur Gibbs-Thomson Gl. äquivalente Beziehung abgeleitet werden [3], die beim Wachstum von Submonolagen Berücksichtigung findet [13],[18].

Werden diese allgemeinen Konzepte der Paarbindung und 2D-Keimbildung um weitere systemspezifische Parameter wie z. Bsp. die Gitterfehlpassung  $\epsilon$  erweitert, so lassen sich auch komplexe Vorgänge an der Oberfläche, wie die Bildung von verspannungsinduzierten 3D-Keimen beschreiben [16]. Als Mechanismen werden zu diesem Zweck berücksichtigt: (1) Relaxation an Stufenkanten, d. h. die Wahrscheinlichkeit für eine Ablösung von der Inselkante nimmt mit der Größe der 2D Insel zu [20],[16]. (2) Ein kompressiver Misfit erniedrigt die Aktivierungsbarriere für einen Aufwärtssprung auf eine Insel [21], [22]. Auch die Anisotropie, Periodizität [23] und Rekonstruktion [24] der Oberfläche können zusätzlich die Keimbildung beeinflussen.

Voraussetzung des 2D-Wachstums <sup>4</sup> innerhalb der kinetischen Terminologie ist: 1. Es tritt Oberflächendifusion auf, d.h. es erfolgt kein unmittelbarer Einbau der Adatome an dem Ort ihrer Adsorption (Abb. 2.4). 2. Der Abwärtssprung von Atomen auf einer Stufe ist wahrscheinlicher als der entgegengerichtete Prozess ( $E_{\uparrow} > E_{\downarrow}$ ) 3. Adatome werden im Anschluss an ihre Diffusion zu den Stufenkanten und entlang der Stufenkanten in die Halbkristallage eingebaut (Abb. 2.4).

Das Auftreten eines 2D-3D-Überganges (Kap 2.1) während des Wachstums oder innerhalb einer Wachstumspause ist gemäß der Kinetik demzufolge dadurch

<sup>4</sup>Stufenflusswachstum bzw. Flächenkeimbildung



verursacht, dass sich das Verhältnis der Aktivierungsbarrieren  $E_{\uparrow}/E_{\downarrow}$  verringern muss [25], insofern die Rate der an der Oberfläche adsorbierten Atome konstant bleibt. Aus der Kinetik folgt darüberhinaus, dass die Keimbildung auf einer glatten Oberfläche ungünstiger ist, als auf einer partiell bedeckten atomar rauen Oberfläche, die bereits Keimzentren aufweist, die eine Anlagerung begünstigen.

**Alternative Relaxationsmechanismen** Neuere experimentelle Studien zur Quantenpunktbildung zeigen, dass neben der elastischen Relaxation auch Interdiffusion während/vor der Quantenpunktbildung auftreten kann. Sowohl am System InAs/GaAs [26][27] als auch am System Si/Ge [28],[29] wurde ein Materialtransport aus dem Substrat in die Quantenpunkte nachgewiesen. Dieser Prozess ist ebenfalls von einer Abnahme der Verspannung im System begleitet und führt innerhalb der thermodynamischen Interpretation zur Abnahme der Übersättigung bzw. zu einer Vergrößerung der kritischen Keimgröße (s. o.). Dieser Zusammenhang wurde auch bereits beim Wachstum von  $Si_{1-x}Ge_x/Si$  Mischkristallschichten beobachtet [30].

## 2.2 Materialsystem CdSe/ZnSe

Die binären II-VI-Halbleiter CdSe und ZnSe besitzen in kubischem Gitter eine Gitterfehlpassung  $\epsilon = (a_{CdSe} - a_{ZnSe})/a_{ZnSe}$  von ca. 7%. Dies entspricht dem Wert des III-V-Systems InAs/GaAs, dessen QP-Bildung bereits Eingang in optoelektronischen Bauelementen findet [31]. Das II-VI-System besitzt im Vergleich veränderte Randbedingungen: 1) stärkere Ionizität, 2) geringere Diffusionslängen, 3) unterschiedliche Strukturtypen der Ausgangsmaterialien (CdSe: Wurtzit; ZnSe, InAs und GaAs: Zinkblende). Es eignet sich somit sehr gut als alternatives Studienobjekt der Quantenpunktbildung zum III-V-System.

Die Bildung von CdSe-Quantenpunkten auf ZnSe-Substrat wurde erstmalig im Jahre 1996 von Flack [32] und Xin [33] berichtet. Beide Autoren beobachteten während des MBE-Wachstums von ca. 3 ML CdSe *in-situ* im RHEED einen Übergang des Beugungsbildes von Beugungsstäben (Reflexionsbeugung an einer 2D-Oberfläche) zu punktförmigen Reflexen (Transmissionsbeugung an einer 3D-Oberfläche). Diese Beobachtung wurde mit der Entstehung von 3-dimensionalen CdSe-Inseln in Verbindung gebracht. Als Bestätigung sollten folgende *ex-situ*-Befunde dienen: 1) In AFM-Messungen der unabgedeckten CdSe Oberfläche an Umgebungsluft [33] wurden 3D-Strukturen mit Abmessungen von ca.  $(40 \pm 5)$  nm und einer Dichte von ca.  $25/\mu m^2$  beobachtet. 2) In Plan-view TEM-Messungen wurden Kontrastgebilde mit lateralen Ausdehnungen von ca. 10 - 20 nm nachgewiesen [32]. 3) In Photolumineszenz (PL)-Experimenten mit hoher räumlicher Auflösung ( $\mu$ -PL) an abgedeckten CdSe Schichten konnte nachgewiesen werden, dass sich das integrale PL-Spektrum (makro-PL) aus separaten  $\delta$ -förmigen Linien zusammensetzt, die der Emission einzelner Quantenpunkte zugeordnet wurden [32].

Seit diesen Pionierarbeiten sind eine Reihe von Studien entstanden, die zei-



gen, dass die *ex-situ* Methoden AFM, TEM und PL keinen eindeutigen Rückschluss auf die Existenz einer QP-Morphologie ermöglichen, die während bzw. unmittelbar nach dem Wachstum unter UHV-Bedingungen entsteht. Die ursprünglichen experimentellen Befunde wurden dabei durch eine umfangreiche *ex-situ*-Charakterisierung abgedeckter Strukturen erweitert: 1) Hochauflösende TEM-Untersuchungen an querschnittspräparierten Proben, die Auskunft über die vertikale Cd-Verteilung liefern (Verspannungs- und/oder Materialkontrast) [34][35][36] [37][38] [39][40] 2) XRD-Interferenzmessungen korrelieren die Diskrepanz zwischen abgeschiedener Materialmenge und ermitteltem kohärentem Volumen der phasenschiebenden CdSe-Schicht mit der Existenz von CdSe-QP [41][42]. 3) Umfassende optische Charakterisierung der Emissions- und Anregungsspektren als auch des Magnetfeldverhaltens einzelner räumlich separierter 0-dimensionaler Exzitonen [43].

Eine ausführliche Diskussion aller vorliegenden Publikationen würde den Rahmen dieses Überblicks überschreiten. Daher sollen kurz die wesentlichen aktuellen Resultate der bislang eingesetzten experimentellen Methoden vorgestellt werden, insoweit sie den Nachweis der QP-Bildung betreffen.

**RHEED** Informationen über die *in-situ* 3D-Morphologie sind bislang lediglich durch das RHEED-Beugungsbild überliefert (Tab. 2.1). Die indirekte Beugungsinformation ist jedoch qualitativer Natur und nicht in der Lage, die an der Oberfläche auftretende Veränderung zu quantifizieren. So kann im RHEED-Transmissionsbeugungsbild eine sehr raue Oberfläche mit statistischer Höhenfluktuation nicht von definierten 3D-Strukturen (schmalbandige Größenverteilung, konstante Dichte, mittlerer Höhe) auf einem relativ flachen unmodulierten Hintergrund unterschieden werden.<sup>5</sup>

**Ex-situ-AFM** Eine der aktuellen offenen Fragen ist, ob die CdSe-QP-Morphologie stabil ist oder dem Gesetz der Ostwald-Reifung unterliegt und somit instabil ist (Kap. 1). Während bei der *ex-situ*-AFM Analyse der CdSe-Oberfläche Reifungserscheinungen der 3D-Strukturen beobachtet worden sind [44], werden diese von anderen Gruppen auch an ZnSe-Oberflächen beobachtet [45],[46],[47] und ein Zusammenhang mit der QP-Bildung angezweifelt. Die Resultate haben dabei gezeigt, dass eine *ex-situ* Untersuchung von CdSe-Oberflächen bzw. allgemein der Gruppe der II-VI-Selenide einen Rückschluss auf die sich unmittelbar nach dem Wachstum einstellende Morphologie nicht zulässt.

**TEM/XRD** Ähnliche Probleme ergeben sich auch aus den aktuellen *ex-situ*-Untersuchungen in hochauflösender TEM und XRD. Dort werden während des Überwachens Segregation [39] und Stapelfehlerbildung [42] in der ZnSe-Deckschicht und Interdiffusion [36] [39] [38] [42] [40] in der Deckschicht als auch

---

<sup>5</sup> Für das Auftreten eines Transmissionsbeugungsbildes ist das Verhältnis der lateralen zur vertikalen Kohärenz der durchstrahlten Strukturen maßgeblich (Kap. 3.2).

in der Pufferschicht konstatiert. An TEM Untersuchungen in Aufsicht (001) wurden bislang Kontraststrukturen von zwei unterschiedlichen Klassen nachgewiesen, die Quantenpunkten unterschiedlicher Größe und Dichte zugeordnet wurden (Tab. 2.1). In Querschnittsaufnahmen dieser Strukturen konnte jedoch nicht die erwartete Morphologie von 3D-CdSe-Inseln nachgewiesen werden, die sich auf einem 2D-Wetting-layer befinden. Stattdessen wurden bislang lediglich (Cd,Zn)Se-Quantengraben mit stark ausgeprägten Fluktuationen der Schichtdicke und der Cd-Konzentration aufgefunden [36] [39] [38].

**PL** Die Existenz lokalisierter 0D-Exzitonen ist kein Beweis für die Existenz morphologischer Quantenpunkte, da diese ebenso durch Potentialfluktuationen, z. Bsp. eine Variation der Schichtdicke bzw. der lokalen chemischen Zusammensetzung, entstehen können [48].

Arbeitsgruppe	$T_S$ [°C] Puffer CdSe Cap	d[nm] Puffer CdSe Cap	Rate [ML/s] CdSe Modus	RHEED 2D-3D Übergang	TEM (Aufsicht)	Bemerkungen, aktuelle Publikation
<b>Berlin</b> Henneberger	310 230 310	25 - 1000 3-4 25- 85	0,5 MBE	thermische Aktivierung	A: 10 nm $\rho = 10^{10}/cm^2$ B: 50 nm	XRD: d(XRD) < d(nominal), [49]
<b>Bremen</b> Hommel	280 $\geq 280$ 280	30 - 60 $\geq 2 - 4$ 20	k. A. MEE	während Wachstum		XRD: d(XRD) < d(nominal), [42]
<b>Karlsruhe</b> Klingshirn	300 230 300	120 3 - 5	k. A. MEE	thermische Aktivierung	5· 5 nm $\rho = 10^{11}/cm^2$	Wachstum bei hohen $T_S$ nicht reproduzierbar, [37]
<b>Notre Dame</b> Furdyna	300 370 350	2000 > 2,5 - 4 50	0,025 MBE	während Wachstum	lateral verbreitert	Interdiffusion, [36]
<b>Okayama</b> Fujimoto	350 250 250	500 2 - 5 100	k. A. MEE	Wachstums- unterbrechung		[50]
<b>Osaka</b> Nakashima	250 250 ? 250 ?	130 2 - 2,4 10	k. A. MBE	k. A.	30 nm $\rho = 10^{10}/cm^2$	Binäre Quellen ZnSe, CdSe [51]
<b>Paderborn</b> Schikora	305 340 260	45 >2 - 3,1 45	k. A. MBE	k. A.	A : < 10 nm B : 15 nm	Fluktuationen d. Cd Konzentrat. [52]
<b>Pennsylv.</b> Samarth	k. A. > 400 k. A.	700 2 - 3 100	< 0,05 MBE	während Wachstum	10 - 20 nm	[32]
<b>Petersburg</b> Ivanov	280 280 280	50 2 - 3,6 10	0,15 MBE	k. A.	A: 3 - 7 nm B: < 40 nm	Fluktuation der Dicke und Cd Konzentrat. [39]
<b>Sendai</b> Yao	250 250 250	90 2,5 40	0,035 MBE	Wachstums- unterbrechung		[53]

Tabelle 2.1: Literaturübersicht zur CdSe-QP-Bildung

In Tabelle 2.1 sind die Prozessparameter der QP-Herstellung sowie die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung der Arbeitsgruppen, die sich mit der Epitaxie von CdSe auf ZnSe-Puffer beschäftigt haben, zusammengestellt. Berichtet wird die Bildung von 3D-CdSe-Strukturen demzufolge relativ einheitlich oberhalb einer kritischen Schichtdicke von  $(2,5 \pm 0,5)$  ML, und unter den un-

terschiedlichsten Randbedingungen: MBE, Migration Enhanced Epitaxy (MEE), sowohl während des Wachstums als auch innerhalb einer Wachstumspause, in einem Temperaturbereich  $T_{CdSe} = 250 - 450^\circ\text{C}$ , auf unterkritischem als auch auf überkritischem ZnSe Puffer.

Der Mangel an Information über die *in-situ*-QP-Morphologie könnte jedoch Ursache dafür sein, dass in der Literatur divergierende Beobachtungen über die erforderlichen Randbedingungen der Quantenpunktbildung existieren. So stehen die Arbeiten, die den 2D - 3D-Übergang im RHEED auch bei *niedrigen* Temperaturen innerhalb einer Wachstumspause beobachten [53][50] im Widerspruch zu den Verfahren, die eine thermische Aktivierung bzw. das Wachstum bei *erhöhter* Temperatur als eine notwendige Voraussetzung des 2D-3D-Überganges postulieren (Tab. 2.1). Unterschiedliche Aussagen liegen ebenfalls über die Prozesse vor, welche die QP-Bildung am System CdSe/ZnSe determinieren. Einige Arbeiten benennen kinetische Prozesse: Oberflächendiffusion während der Keimbildung [42] oder Interdiffusion [36]. Andere Arbeiten gehen davon aus, dass das System vollständig der Thermodynamik eines klassischen Stranski-Krastanov-Überganges gehorcht [52][50].

Es ist bislang ungeklärt inwieweit die Kenntnis der Struktur und der optischen Eigenschaften von überwachsenen Strukturen einen Rückschluss auf die sich unmittelbar nach dem Wachstum der CdSe Schicht einstellende Morphologie ermöglicht, insofern die Prozesse, die sich während des Überwachsens ereignen, noch unverstanden sind. Die bislang angewendeten experimentellen Techniken RHEED, *Ex-situ* AFM, TEM, XRD und  $\mu$ -PL sind weder hinreichend, um die Existenz der QP-Morphologie zu beweisen, noch lassen sich weitergehende Aussagen über deren Bildungsmechanismen oder Stabilität ableiten. Eine möglichst gute Kenntnis der Morphologie ist für eine gezielte Steuerung und ein Verständnis der Prozesse, welche die Bildung der QP-Morphologie determinieren, elementar. Es besteht somit Bedarf an einer systematischen Charakterisierung der *in-situ* CdSe-QP-Oberfläche, die einen morphologischen Beweis für die Existenz von Quantenpunkten erbringen kann.

## 2.3 Materialsystem (Cd,Mn)/ZnSe

Wie sich die Zugabe des paramagnetischen Ions  $Mn^{2+}$  auf das epitaktische Wachstum und den 2D - 3D Übergang von CdSe/ZnSe auswirkt, ist bislang nahezu unerforscht. Diese Frage ist jedoch aus zwei Gründen von großem Interesse:

1. Niederdimensionale semimagnetische Halbleiterheterostrukturen sind eine elementare Materialkomponente innerhalb von Bauelementen, die vom Spin der Elektronen Gebrauch machen [54]. Der ‘Riesen’-Zeemaneffekt in semimagnetischen II-VI-Halbleitern führt zu einem Anstieg des g-Faktors (effektiver g-Faktor [55]) auf Werte über 100. Er entsteht infolge der räumlichen Superposition der ausgedehnten Zustände des Leitungs- und Valenzbandes mit den lokalisierten Zuständen des  $Mn^{2+}$  Ions, der eine Austauschwechselwirkung zwischen den

sp-d Orbitalen bewirkt (Kap. 5.3). Während die Eigenschaften semimagnetischer II-VI-Materialien im Volumenkristall und Quantengraben bereits relativ gut erforscht sind [55], liegen wenige Ergebnisse über deren Eigenschaften in 0-dimensionalen Systemen vor. Der Einbau des isoelektronischen Kations  $Mn^{2+}$  in die Quantenpunkte oder deren Umgebung bietet eine Möglichkeit semimagnetische Quantenpunkte herzustellen. Diese bilden eine geeignete Basis für optische Experimente, in denen die Manipulation einzelner Spins studiert werden kann.

2. Der Einbau von Mn bietet die Möglichkeit die Gitterfehlanpassung des Systems CdSe/ZnSe gezielt zu erniedrigen, und somit die Verspannungssituation zu variieren. Es ist somit möglich den Einfluss von  $\epsilon$  im Hinblick auf die Mechanismen der QP-Bildung zu untersuchen und mit den in Kap. 2.1 getroffenen Vorhersagen zu vergleichen.

Nachdem 1993 erste Untersuchungen an gesputterten (Cd,Mn)Se-Mikrokristalliten in SiO<sub>2</sub>-Umgebung vorgestellt wurden, die sowohl den ‘Riesen’-Zeeman-Effekt als auch 0-dimensionales Confinement aufwiesen [56], wurde im Jahr 2000 erstmalig die Bildung von semimagnetischen (Cd,Mn)Se-Quantenpunkten in nicht-magnetischer ZnSe-Umgebung berichtet [57]. Takahashi beobachtete im RHEED punktartige Reflexe, nachdem er in der MBE einen 5 ML (Cd,Mn)Se-Film auf eine 2 ML CdSe-Benetzungsschicht abgeschieden und anschließend thermisch aktiviert hatte [57]. *Ex-situ*-Messungen der unabgedeckten (Cd,Mn)Se-Oberfläche im Raster-Elektronen-Mikroskop zeigten, dass sich 3D-artige Strukturen [58] mit lateralen Ausdehnungen von 30-50 nm auf der Oberfläche befinden. Die Größe der Strukturen wurde auf Reifung zurückgeführt. Wie beim reinen CdSe ist jedoch die *ex-Situ*-Analyse der unabgedeckten Oberfläche keine geeignete Methode um auf die Morphologie der *in-situ*-Oberfläche unmittelbar nach dem Wachstum rückzuschließen (Kap. 2.2). In magneto-optischen Messungen an abgedeckten Strukturen wurde ein starker Abfall der PL-Ausbeute sowie effektive g-Faktoren von ca. 90 ermittelt. Die Größe der Quantenpunkte, unmittelbar nach dem Wachstum, wurde aus den optischen Messungen auf ca. 9 nm abgeschätzt. Es ist jedoch offen, inwieweit diese Befunde mit dem Stranski-Krastanov-Modus korreliert werden können (Kap. 1), da die abgeschiedene Materialmenge bereits deutlich oberhalb der kritischen Schichtdicke für eine plastische Relaxation liegt [59].

Das Wachstum von nichtmagnetischen CdSe-Quantenpunkten in semimagnetischer (Zn,Mn)Se-Umgebung wurde von Xin studiert. Er stellte eine Abnahme der mittleren QP-Höhe sowie eine Zunahme ihrer Dichte - im Vergleich zum Wachstum auf reinem ZnSe-Puffer - innerhalb von *ex-Situ*-AFM-Untersuchungen fest [33]. Sie ermöglichen jedoch keine Information über die Morphologie nach dem Wachstum (Kap. 2.2). Die beobachtete Reduktion der QP-Höhe befindet sich dabei im Widerspruch zu einer einfachen thermodynamischen Interpretation (Kap. 2.1 bzw. 5.2). In optischen Messungen konnte eine Rotverschiebung der Emission sowie eine deutliche Reduktion der PL-Ausbeute festgestellt werden, die dem nichtstrahlenden Energietransfer zum Mn-Ion zugeordnet wurde [60]. Der ‘Riesen’-Zeeman-Effekt konnte an diesen Strukturen auch bereits an einzelnen Quantenpunkten nachgewiesen werden [61].

Auch im verwandten II-VI-Materialsystem der Telluride wurde bereits die

Bildung von semimagnetischen (Cd,Mn)Te-Quantenpunkten auf ZnTe-Puffer berichtet ( $\epsilon = (a_{CdTe} - a_{ZnTe})/a_{ZnTe} = 6,2\%$ )[62]. Der Einbau von Mn führt in diesem System ebenfalls zu einer Reduktion der Verspannung. Beobachtet wurde eine Abnahme der Dichte und Größe der Quantenpunkte mit zunehmendem Mn-Gehalt, bis oberhalb von ca. 18% Mn keine QP-Bildung mehr stattfindet. Dieser Effekt wird durch eine reduzierte Oberflächendiffusion unter der Präsenz von Mn erklärt. Die Realstruktur wurde in einer *Ex-situ*-AFM Messung ermittelt. Da CdTe-Quantenpunkte jedoch *ex-situ* keine Reifungserscheinungen zeigen [63], sind die beobachteten Größen im Gegensatz zum CdSe/ZnSe repräsentativ für die nach der QP-Bildung erhaltene Größenverteilung.

Der Einfluss des Mn auf das Wachstum und die optischen Eigenschaften von (Cd,Mn)Se-QP-Strukturen ist bislang nahezu unerforscht und grundlegende systematische Untersuchungen sind erforderlich. Ähnlich wie beim reinen CdSe ist noch ungeklärt, ob (Cd,Mn)Se-QP-Morphologien mit epitaktischen Verfahren realisierbar sind und es besteht Bedarf an einer Charakterisierung der *In-situ*-Oberflächen, die einen morphologischen Beweis für die Existenz von Quantenpunkten erbringen kann. Weiterhin sind optische Studien von Interesse, die einen Vergleich der Eigenschaften von semimagnetischen 2D- Systemen (Quantengruben) mit 0D-Systemen (QP) ermöglichen.

# Kapitel 3

## Präparation und Charakterisierung von II-VI-QP

In diesem Kapitel sollen die eingesetzten experimentellen Techniken vorgestellt werden.

### 3.1 Molekularstrahlepitaxie

Die Molekularstrahlepitaxie (MBE) ist ein Verfahren zur Herstellung qualitativ hochwertiger kristalliner Schichten. Ein Teilchenstrahl der gewünschten Atomsorte wird durch Erwärmung erzeugt, auf das Substrat gerichtet, und kondensiert dort. Die Wachstumsrate ist niedrig (ca.  $1\mu\text{m/h}$ ) und ermöglicht monolagengenaue Kristallabscheidung. Das Wachstum findet unter Ultra-Hoch-Vakuum (UHV)-Bedingungen statt, um eine hohe mittlere freie Weglänge  $L$  der Teilchen sowie maximale chemische Reinheit zu gewährleisten. Bei  $10^{-10}$  Torr ist  $L > 1000$  m und somit um ein vielfaches größer als die Distanz zwischen Substrat und Quelle (ca. 0,25 m). Diffundiert im Mittel ein adsorbiertes Atom aus dem atomaren Flächensegment seiner Ankunft heraus, bevor durch den Teilchenfluss diesem Flächensegment ein neues Atom angeboten wird, so ist eine MBE-spezifische Grundlage für 2-dimensionales Wachstum gegeben, und die Herstellung hochreiner Schichtsysteme mit atomar glatten Grenzflächen möglich.

In dieser Arbeit wurde eine DCA-350-MBE Anlage eingesetzt, deren Geometrie schematisch in Abb. 3.1 dargestellt ist. Das UHV dieser Anlage wird kontinuierlich durch eine Ionengetterpumpe, sowie eine Helium-Kryopumpe aufrecht erhalten, und während des Wachstums zusätzlich durch ein Stickstoffkryoschild unterstützt.

Das zu bedampfende Substrat wird über eine doppelte Schleusenstufe in die MBE-Kammer eingeschleust und kann von dort ohne das UHV zu verlassen in ein UHV-AFM transferiert werden (Abb. 3.1(3)). Das Substrat wird auf einem zum UHV-AFM kompatiblen ca.  $16 \times 20 \text{ mm}^2$  großen Molybdänplättchen fixiert, welches selbst mechanisch auf einer größeren runden zum MBE System kompatiblen Molybdänplatte ( $r = 25 \text{ mm}$ ) angebracht ist. Die Wärmeeinkopplung in

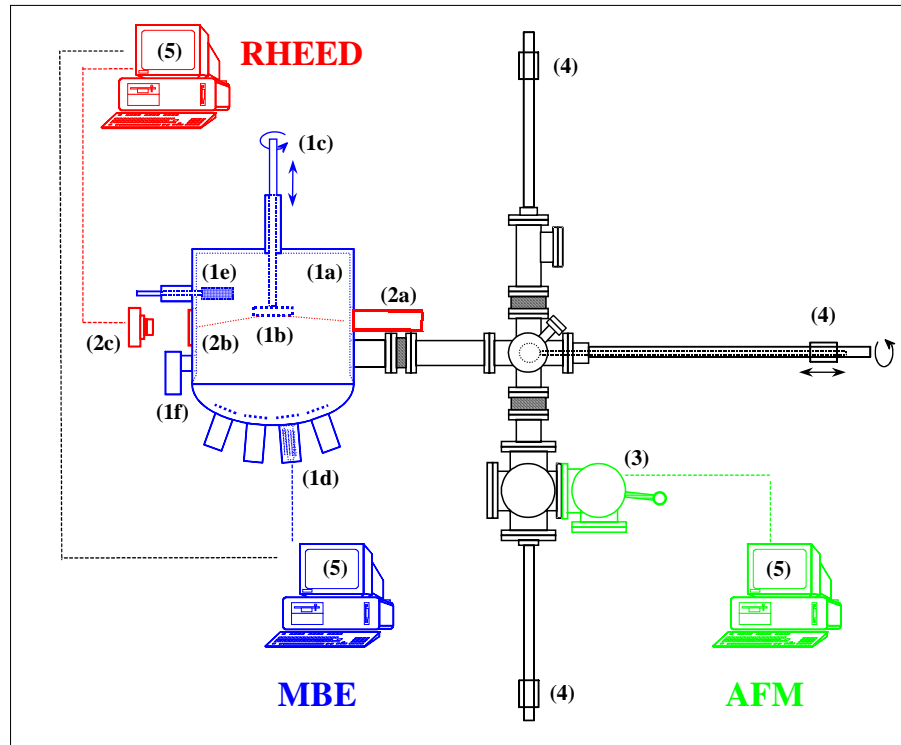


Abbildung 3.1: Schema des verwendeten UHV-Systems bestehend aus Molekularstrahlepitaxieanlage mit integrierter RHEED- und AFM- Oberflächendiagnostik; (1) MBE a) Wachstumskammer mit Stickstoffkryoschild b) heizbarer Substrathalter c) Substratmanipulator d) Effusionsquelle e) Vakuummessröhre f) Massenspektrometer (2) RHEED a) Elektronenkanone b) Fluoreszenzschirm c) CCD-Kamera (3) AFM (4) Transfersystem (5) Mess-, Steuer-, und Regeleinheiten.

die Molybdänhalter erfolgt indirekt über die von dem Substratheizer emittierte Wärmestrahlung (Abb. 3.1(1b)). Die Wachstumstemperatur wird hinter der Molybdänplatte mit einem Thermoelement gemessen. Diese Temperatur ist daher nicht mit der Substrattemperatur  $T_s$  identisch, die in einer Temperatureichung ermittelt werden muss.

Die Effusionsquellen in der MBE sind kreisförmig angeordnet, und mit konischen Bornitridtiegeln bestückt, aus denen elementares Zink, Selen und Cadmium in einer Reinheit von 6N und Mangan in einer Reinheit von 5N verdampft wird (Abb. 3.1(1d)). Die Heizung erfolgt über Tantalheizwendeln, die thermisch durch eine Wasserkühlung stabilisiert werden. Die Quellen werden magnetisch durch Linearshutter innerhalb von einigen 10 ms geschlossen oder geöffnet. Die Dampfdrücke (BEP: Beam equivalent pressure) der Effusionsquellen wie auch der Restgasdruck werden mit einer über dem Substrathalter befindlichen Ionisationsmessröhre bestimmt (Abb. 3.1(1e)) und bilden die Basis für reproduzierbare Wachstumsbedingungen. Die Dampfdruckverhältnisse (BPR: Beam pressure ra-



tio) liefern unter Berücksichtigung der Haftkoeffizienten<sup>1</sup> einen Hinweis auf die Stöchiometrie der wachsenden Schicht. Ein Quadropol-Massenspektrometer dient der Restgasanalyse und Lecksuche. Zur wachstumsbegleitenden In-Situ-Analytik dient das im folgenden Kapitel beschriebene RHEED-System (Abb. 3.1(2)) . Substrat- und Quellentemperaturen sowie die Quellenshutter können mit Hilfe eines PC gesteuert werden und ermöglichen eine Automatische Prozessführung des Wachstumsprozesses.

## 3.2 RHEED

Die Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexionsgeometrie (RHEED: Reflection High Energy Electron Diffraction) eignet sich sehr gut für die Analyse der Oberflächenstruktur innerhalb der MBE, da sie aufgrund ihrer geometrischen Anordnung auch während des Wachstums eingesetzt werden kann. Da diese Methode zudem eine Vielfalt an Informationen über die Periodizität und die Morphologie der Oberfläche liefert, wird sie im MBE-Experiment standardmäßig eingesetzt.

Observable ist das Beugungssignal eines parallelen monochromatischen Strahls hochenergetischer Elektronen (5 - 40 keV), die unter geringem Einfallswinkel ( $\theta < 3^\circ$ ) auf die Probenoberfläche treffen (Abb. 3.2). Die Eindringtiefe des Elektronenstrahls beträgt in dieser Geometrie nur wenige Monolagen und die Methode ist daher oberflächensensitiv. Die dominant in Vorwärtsrichtung gebeugten Elektronen erzeugen im Halbraum über der Probe ein Interferenzmuster, welches auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet und anschliessend mit einer CCD-Kamera ausgewertet wird (Abb. 3.1).

Die charakteristischen Merkmale dieses Oberflächenbeugungsbildes lassen sich im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie erklären [66]. Die einfallende Elektronenwelle regt demnach die Atome in den obersten Monolagen zur Emission von Sekundärwellen an, deren konstruktive Interferenz das Beugungsbild ergeben<sup>2</sup>. Vernachlässigt man den inelastisch gestreuten Intensitätsanteil ( $|\vec{k}_0| = |\vec{k}'|$ ), so lässt sich diese Beugung anhand der geometrischen Konstruktion der Ewald-Kugel im reziproken Raum beschreiben (Abb. 3.2). Die Anzahl der als Streuzentren beteiligten Atome ist an einer glatten Oberfläche aufgrund der geringen Eindringtiefe des Elektronenstrahls in der Richtung senkrecht zur Probenoberfläche sehr viel kleiner als innerhalb der Probenebene. Dies hat zur Folge, dass die Interferenzen in dieser Richtung zu ausgedehnten Linien entarten, während in der Probenebene punktförmig scharfe Interferenzen entstehen (Abb. 3.2 a). Die Periodizität  $g_{\perp, \parallel}$  des reziproken Gitters in der Probenebene ist durch das Kristallgitter vorgegeben (Abb. 3.2 b). Im reziproken Raum entstehen somit

---

<sup>1</sup>Der Haftkoeffizient  $k$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit des Einbaus einer bestimmten Atomsorte unter Wachstumsbedingungen. Für das Wachstum von ZnSe ( $T_s = 330^\circ\text{C}$ ) gilt:  $k_{Se} \approx 0,6$ ;  $k_{Zn} \approx 0,8$  [64]

<sup>2</sup>Die de Broglie Wellenlänge des in dieser Arbeit eingesetzten STAIB RHEED Systems wurde auf ca. 10 pm eingestellt, entsprechend einer Beschleunigungsspannung von 15 kV.



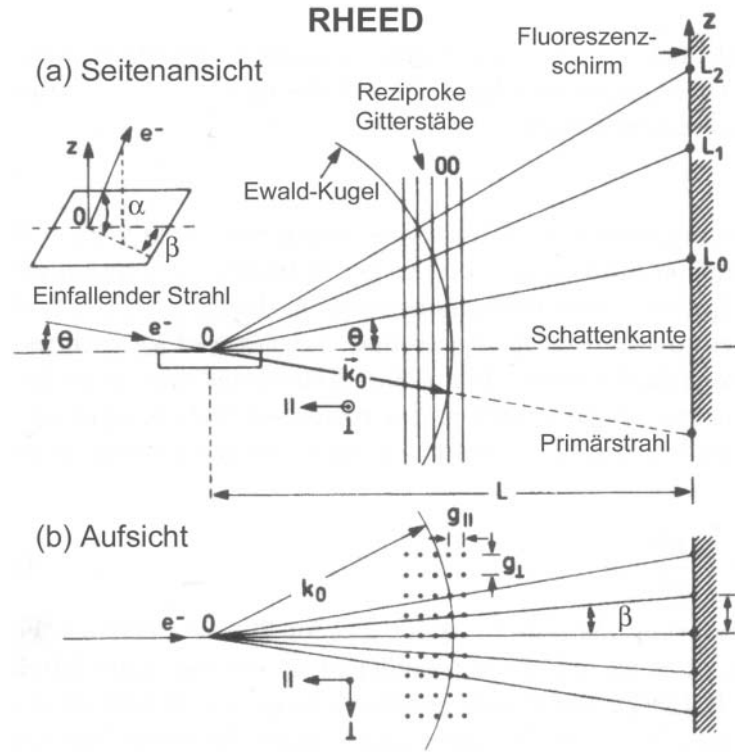


Abbildung 3.2: Beugungsgeometrie im RHEED und Konstruktion der Ewald-Kugel (nach [65])

periodisch über der Probenoberfläche angeordnete Gitterstäbe. In der Ewald-Konstruktion ist der Startpunkt des Wellenvektors  $\vec{k}_0$  Mittelpunkt der Ewaldkugel mit dem Radius  $|\vec{k}_0|$ , deren Schnittpunkte mit den Gitterstäben die Orte konstruktiver Interferenz ergeben. Da  $g_{\perp, \parallel} \ll |\vec{k}_0|$  erfolgt dieser Schnitt nahezu tangential. Im Experiment weitet die Ewald-Kugel jedoch aufgrund unvollständiger Monochromasie zu einer Kugelschale auf, während die lateralen Imperfektionen der Oberfläche (Stufen und Realstrukturdefekte) sowie die thermisch induzierte Bewegung der Gitteratome zu einer Verbreiterung der Gitterstäbe führen. Diese Effekte bewirken, dass die Schnittpunkte an glatten (2D)-Oberflächen zu ellipsenförmigen Schnittflächen entarten, deren Projektion auf dem Fluoreszenzschirm üblicherweise stabförmige Beugungsreflexe liefert (Abb. 3.3 a, links).

Die Positionen der Intensitätsmaxima sind durch die Braggsche Beugungsgleichung als Funktion des Gitterabstandes  $d$ , des Einfallswinkels  $\theta$  und der Wellenlänge der Elektronen  $\lambda$  bestimmt:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Die Elektronenwellen werden an unterschiedlichen Netzebenen reflektiert. Dies führt zu einer Anordnung der Intensitätsmaxima auf Laue-Kreisen  $L_n$  für ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) (Abb. 3.2 a). Aus dem Abstand der reziproken Beugungsstäbe  $l$  (Abb.

3.2 b, rechts) kann unter Anwendung der Kleinwinkelnäherung ( $l \ll L$ ;  $L$  ist der Abstand zwischen Probe und Fluoreszenzschirm, Abb. 3.2 a, unten) eine Variation des lateralen Gitterparameters der Oberflächeneinheit zelle detektiert werden<sup>3</sup> (Abb. 3.2 b):

$$\Delta g_{\perp} = \frac{\Delta l}{L} k_0 \quad (3.2)$$

Die Anordnung der Intensitätsmaxima entlang eines Beugungsstabes wird zusätzlich von der Brechung der Elektronenwelle am Potentialsprung zwischen Kristall und Vakuum beeinflusst [67]. Das innere mittlere Kristallpotential bewirkt einen Energieverlust der Wellenvektorkomponente der Elektronen senkrecht zur Oberfläche ( $k_{\perp} < k'_{\perp}$ ) und verschiebt das Maximum der Reflexionsbeugung  $L_0$  in Richtung der Schattenkante (Abb. 3.3 a). Obwohl die Änderung des Brechungsindex nur gering ist ( $n_{\text{Kristall}} - 1 \approx 10^{-4}$ ), führt diese Änderung bei geringen Einfallswinkeln zu einem deutlichen Effekt, während sie bei der Transmissionsbeugung vernachlässigbar ist [68].

An rauen Oberflächen kann der Elektronenstrahl vorhandene nanoskopische (3D)- Strukturen durchstrahlen (Abb. 3.3 b). Diese Transmission ist üblicherweise mit einer Zunahme der vertikalen Kohärenz, bei gleichzeitiger Abnahme der lateralen Kohärenz verbunden. Dies bedeutet, dass die Beugungsellipsoide sich in vertikaler Richtung verkleinern, jedoch in lateraler Richtung aufweiten, und hat die Entstehung punktförmiger Beugungsreflexe zur Folge (Abb. 3.3 b). Je nach der Geometrie der durchstrahlten Strukturen ist die Anzahl der kohärent beugenden Atomlagen lateral und vertikal zur Probenoberfläche in der gleichen Größenordnung. Da der oben beschriebene Effekt der Brechung bei der Transmission vernachlässigbar ist, ist die Position reiner 3D-Reflexe unabhängig vom Einfallswinkel. Die Bedingungen für eine Transmission können, abhängig von den gewählten Versuchsbedingungen, bereits bei relativ geringen Korrugationen erfüllt sein. Entscheidend für das Auftreten eines der beiden Grenzfälle der Reflexion bzw. Transmission ist das Verhältnis der lateralen zur vertikalen Kohärenzlänge  $l_y/l_z$  des beugenden Kristalls. Der Übergang zwischen beiden Extremen vollzieht sich kontinuierlich. Die geometrischen Bedingungen  $l_y/l_z$  für das Auftreten der Reflexion bzw. Transmission wurden 1990 von Korte abgeleitet. Bei Kenntnis der Gitterkonstante  $d$  und der de Broglie Wellenlänge  $\lambda$  lässt sich abschätzen [69]:

$$\frac{l_y}{l_z} \gg \frac{2d}{\lambda} (\text{RHEED}) \quad (3.3)$$

$$\frac{l_y}{l_z} \ll \frac{2d}{\lambda} (\text{THEED}) \quad (3.4)$$

---

<sup>3</sup> $a_{\perp} \propto \frac{1}{g_{\perp}}$ . Die unzureichende Kenntnis von  $L$  im Experiment verhindert i.a. die absolute Bestimmung von  $a_{\perp}$ .

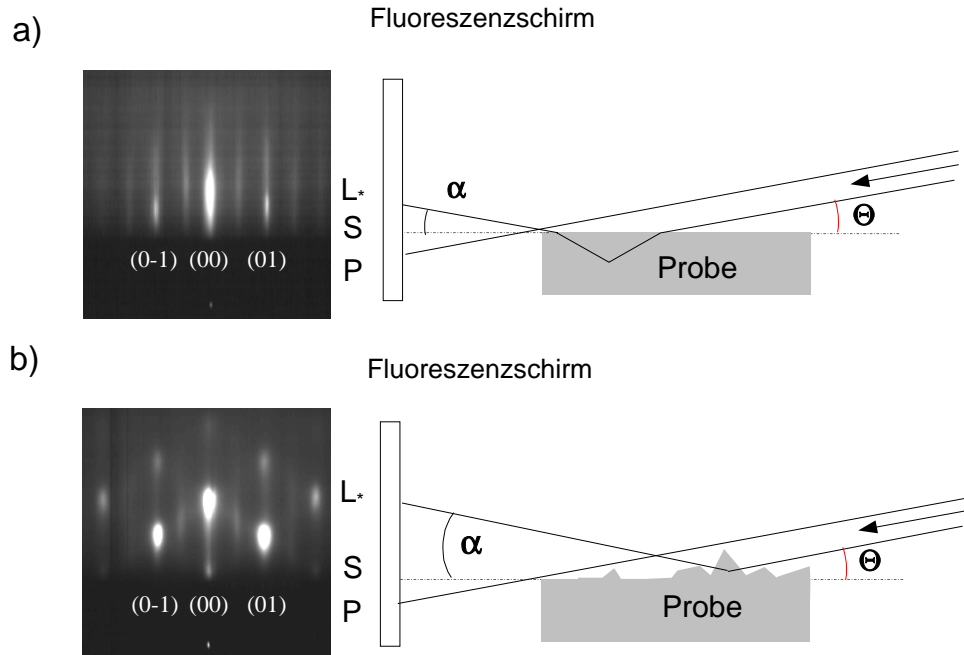


Abbildung 3.3: a) links: RHEED-Bild einer glatten [110] CdSe-Oberfläche; rechts: Schema der 2D-Reflexionsbeugung unter Berücksichtigung der Brechung b) links: RHEED-Bild einer [110] CdSe-Oberfläche mit 3D-Inseln; rechts: Schema der 3D-Transmissionsbeugung.  $L_*$ : Intensitätsmaximum auf dem innersten sichtbaren Laue-Kreis, S: Schattenkante, P: Primärstrahl (nach [71])

Der geringe Einfallswinkel kann beim ZnSe ( $d = 0,56688 \text{ nm}$  [70]) z. Bsp. dazu führen, dass bereits Korrugationen mit  $l_y/l_z \ll 110$  einen Durchstrahlanteil besitzen. Dies entspricht elongierten 2D-Inseln, die bei einer Höhe von ca. 2 ML laterale Ausdehnungen von ca. 60 nm aufweisen.

Oberflächenatome unterscheiden sich durch die Existenz unabgesättigter Bindungen von Volumenatomen. Durch eine Veränderung ihrer Gleichgewichtsposition, z. Bsp. die Bildung von Oberflächendimeren, können sie diese Bindungen absättigen und ihre Oberflächenenergie minimieren. Ist mit dieser Umordnung eine Änderung der Translationsperiode an der Oberfläche verbunden, so spricht man von einer Oberflächenrekonstruktion [4]. Diese ist im RHEED durch das Auftreten zusätzlicher Beugungsstäbe verminderter Intensität sichtbar (Abb. 3.3). Die Oberflächenrekonstruktionen enthalten sowohl Informationen über den Ordnungszustand als auch über die Stöchiometrie (Kap. 4.1) der obersten ML.

Eine Information über die Dynamik des Wachstums liefern die Intensitätsoszillationen des RHEED-Bildes (RHEED-Oszillationen), die mit dem Wachstumsstart auf einer glatten Oberfläche einsetzen [72]. Ihre Periode entspricht dem Wachstum einer Monolage und ermöglicht eine exakte Messung und Kontrolle der Wachstumsgeschwindigkeit. Die Dicke dünner Schichten kann im Phase-Locked-

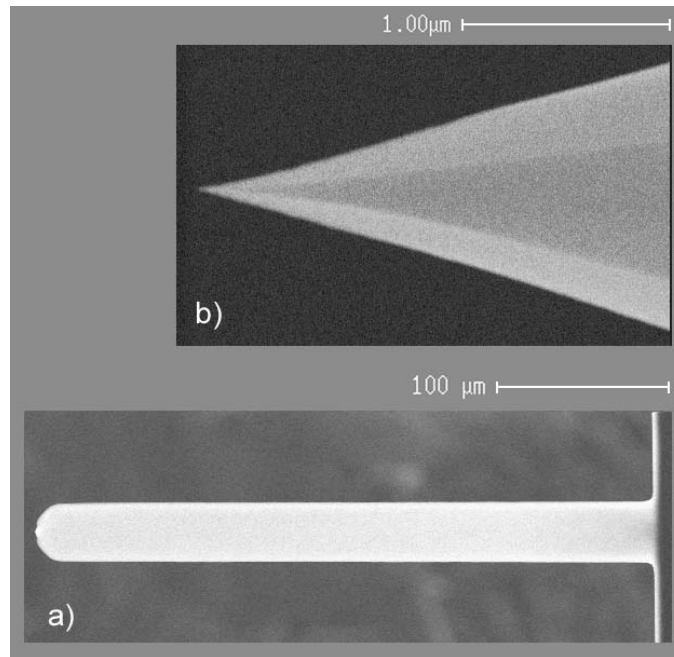


Abbildung 3.4: SEM Aufnahmen: a) Aufsicht des Cantilevers b) Seitenansicht der Spitze

Epitaxy (PLE) Modus [73] über die Phase der RHEED-Oszillationen gesteuert werden und ist bis in den Submonolagenbereich kontrollierbar. Das Auftreten der RHEED-Oszillationen wird im Allgemeinen durch eine periodische Variation der Oberflächenrauigkeit erklärt. Es existieren jedoch bis heute unterschiedliche theoretische Ansätze, den Einfluss der Rauigkeit auf die Beugungsphänomene zu interpretieren [68].

### 3.3 Ultrahochvakuum Atom-Kraft-Mikroskopie

Ein UHV-Atom-Kraft-Mikroskop (UHV-AFM) kombiniert die 1986 von Binnig vorgeschlagene Raster-Sonden Technik AFM [74] mit der bei der Präparation und Beobachtung von atomar glatten Oberflächen erforderlichen UHV-Umgebung (Kap. 3.1). In Verbindung mit einer MBE-Anlage ermöglicht es eine Analyse der Realstruktur der erzeugten Probenoberfläche unter sehr wachstumsnahen Bedingungen. Mit Beginn dieser Arbeit wurde ein kommerziell erhältliches OMICRON UHV-AFM-System (UHV-STM/AFM 1) an das UHV-System der MBE-Anlage angebaut (Abb. 3.1).

In der Atom-Kraft-Mikroskopie wird die Morphologie der Probenoberfläche mit einer sehr scharfen Spitze abgerastert. In dieser Arbeit wurden Spitzen mit einem Durchmesser  $< 10$  nm und einer Höhe von ca.  $10\text{--}15$  μm verwendet. In Abb. 3.4 a ist eine mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommene Seitenansicht einer der verwendeten Si-Ultra-Sharp-Spitzen vor der Benutzung dargestellt. Die Spitze befindet sich dabei am freien Ende eines ca.  $300\text{--}450$  μm langen Cantilvers

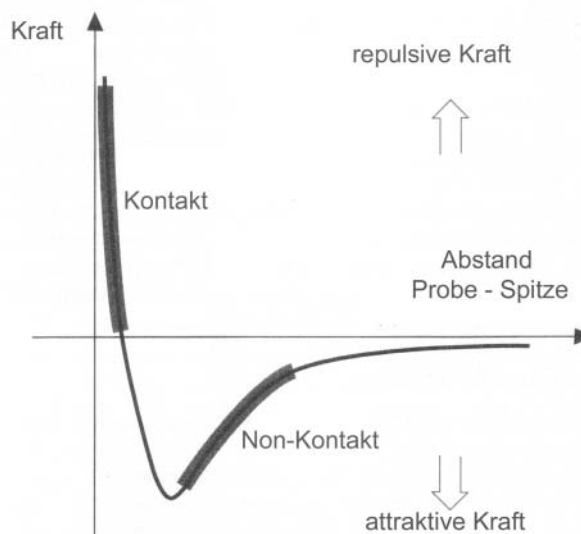


Abbildung 3.5: Wechselwirkung zwischen Atomen der Spitze und der Probenoberfläche

(Abb. 3.4b). Wird diese Spitze an die Probenoberfläche angenähert, so führt dies zu einer Kraftwirkung der Oberfläche auf die Spitze (Abb. 3.5), die daraufhin ausweicht und eine Verbiegung des Cantilevers herbeiführt (Abb. 3.6 a).

Diese Auslenkung wird mit einem Detektor erfasst, während die Spitze über die Probe rastert, und dient dem Computer als Eingangsparameter für die Erstellung eines Abbildes der Oberfläche. Das AFM ermöglicht eine Untersuchung isolierender Oberflächen<sup>4</sup> und ist daher prinzipiell geeignet für die in dieser Arbeit geplanten Experimente an hochwertigen ZnSe- und CdSe-Oberflächen. Die auf den Cantilever wirkenden Kräfte sind sehr stark vom Abstand zwischen Probe und Spitze abhängig. Man unterscheidet einen attraktiven (non-contact) und einen repulsiven (contact) Bereich (Abb. 3.5), der jeweils durch die Superposition zweier entgegengerichteter Kräfte entsteht. Für Abstände in der Größenordnung der atomaren Bindungslänge  $< 0,4 - 0,7$  nm dominiert dabei üblicherweise die elektrostatische Coulomb-Abstoßung der positiv geladenen äußeren Atomkerne von Spitze und Probe, während für größere Abstände (10 - 100 nm) die attraktiven Van-der-Waals-Kräfte überwiegen [75]. Die Überlagerung der einzelnen Beiträge hängt dabei neben den Materialparametern und dem Abstand stark von dem Spitzenradius  $r$  ab. Die Zahl wechselwirkender Atome variiert als Funktion von  $r$  zwischen wenigen bis hin zu einigen 100 bis 1000 Atomen (Mehrfachspitzen).

<sup>4</sup> Im Gegensatz zum STM (Raster-Tunnel-Mikroskop) das als Eingangsparameter den Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe besitzt.

### 3.3.1 Kontakt-Modus

Im Kontakt-Modus befindet sich die Spitze im repulsiven Bereich der Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche (Abb. 3.5). Aufgrund des rapiden Anstiegs der repulsiven Kraft mit abnehmenden Abstand, bewirkt eine weitere Annäherung der Probe an den Cantilever keine merkliche Verringerung des Abstandes, sondern eine vertikale Verbiegung des Cantilevers. Die Verbiegung des Cantilevers  $s$  ist gemäß dem Hookschen Gesetz dabei näherungsweise proportional zur Kraft zwischen Probe und Spitze:  $\Delta F = D \cdot \Delta s$ . Die Federkonstante  $D$  des Cantilevers (In dieser Arbeit: 0,02 - 0,2 N/m) ist entscheidend für die Empfindlichkeit des Verfahrens und liegt unterhalb der typischen interatomaren Kopplung zwischen den Atomen im Festkörper (10 N/m). Dies erlaubt das zerstörungsfreie ‘Abtasten’ der Oberflächenrealstruktur. Im *konstante Kraft*-Modus wird die Auslenkung des Cantilevers bzw. die Kraft  $F$  als Steuergröße einer Regelschleife erfasst und konstant gehalten, während die Spitze die Oberfläche abrastert (X,Y).

Dies geschieht im Experiment durch die Regelung des Abstandes  $Z$  zwischen Probe und Ende des Cantilevers (Fig. 3.6a) durch einen Piezo-Röhrenscanner, der die Position der Probe reguliert. Die Scannerbewegung im Raum stellt nun direkt ein Abbild der Oberfläche dar. Die Anpassung dieser Bewegung an die reale Oberfläche nimmt mit der Nachführgeschwindigkeit des Piezos während des Scans zu, also mit dem Verhältnis der Regel - zur Scangeschwindigkeit.

Sind die zu untersuchenden Strukturen in der Größenordnung des Spitzenradius oder deutlich kleiner, ist das entstehende Bild im wesentlichen durch die Faltung der Spitzengeometrie mit dem Objekt bestimmt (Linearität des Scanners vorausgesetzt)[76]. Der Kontakt Modus bietet weiterhin die Möglichkeit Informationen über die Reibungseigenschaften der Oberfläche auf der Nanometerskala zu erhalten [77][78]. Hierzu müssen jedoch Cantilever eingesetzt werden, die eine Torsionsbewegung um die Cantileverachse ausführen können, also einen Freiheitsgrad senkrecht zur Scanrichtung besitzen. Diese Effekte sind normalerweise unerwünscht, da eine Torsionsbewegung zumeist auch eine geringfügige  $Z$ -Komponente enthält, und diese das Topographie-Bild verfälschen kann [79][80].

Vorteile der Kontakt-Kraftmikroskopie sind ihre hohe vertikale und laterale Auflösung, die sich aus der geringen Anzahl wechselwirkender Atome, sowie der Steilheit der Kraft-Distanz-Kurve ergeben. Problematisch bei der Kontakt-Kraft-Mikroskopie ist jedoch der hohe Abnutzungsgrad der Spitze. Aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ist insbesondere bei weichen Materialien, wie ZnSe und CdSe, oft bereits nach einigen Aufnahmen eine deutliche Veränderung der Spitzengeometrie (z. Bsp. Verbreiterung / Doppelspitze) zu beobachten. Dies hat zur Folge, dass sich die Messbedingungen, d. h. die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe kontinuierlich verändern und macht eine Entfaltung des Topographiebildes unmöglich. Diese Effekte erschweren somit die Quantifizierung der zu beobachteten Strukturen und machen den Einsatz statistischer Verfahren für eine quantitative Auswertung notwendig (s. Anhang).



### 3.3.2 Non-Kontakt-Modus

Im Non-Kontakt-Modus wird der Cantilever durch einen Piezo nahe seiner Resonanzfrequenz  $f_0$  in Schwingungen versetzt und danach in den attraktiven Bereich der Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche (Abb. 3.5 b) angenähert. Der dort vorherrschende Kraftgradient bewirkt eine Variation der Resonanzfrequenz des Cantilevers, indem er die Federkonstante  $D$  verändert. Dieser Effekt wird durch die ‘effektive’ Federkonstante  $D_{eff} = D - \partial F / \partial z$  beschrieben. Die auftretenden Kräfte und Kraftgradienten sind deutlich geringer als im Kontaktmodus. Eine attraktive Wechselwirkung  $F' > 0$  erniedrigt  $D$ , und verschiebt die Resonanzfrequenz entsprechend:  $\omega = \sqrt{D_{eff}/m}$  für  $F' \ll D$  gilt dabei  $\Delta\omega \approx -F'/2D$ . Die Phasenverschiebung ist proportional zum Gradienten der Kraft und wird daher als Steuergröße verwendet, um die Kraft zwischen Spitze und Probe konstant zu halten. Die aktuelle Schwingungsfrequenz wird aus der vertikalen Bewegung der Spitze ermittelt und in einer Phasenregelschleife mit der Resonanzfrequenz verglichen (Abb. 3.6). Die Bildentstehung erfolgt analog zur Kontakt-Kraft-Mikroskopie durch eine (X,Y) Rasterung der Oberfläche. Der wesentliche Vorteil gegenüber der Kontakt-Kraft-Mikroskopie ist eine geringere Alterung der Spitze infolge der deutlich reduzierten Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze. Dies ermöglicht eine zerstörungsfreie Untersuchung weicher Materialien. Andererseits hat die geringere Wechselwirkung und der größere Abstand zwischen Spitze und Probe zur Folge, dass größere Bereiche von Spitze und Probe miteinander wechselwirken und die laterale und vertikale Auflösung reduziert wird.

Die Ergebnisse, die sich mit beiden Moden erzielen lassen, hängen neben der Geometrie von Cantilever und Spitze, den spezifischen Materialparametern von Probe und Spitze, den Scaneinstellungen, sowie einer geeigneten Schwingungsdämpfung<sup>5</sup> davon ab, dass die Nichtlinearitäten des Scanners<sup>6</sup> auf ein Minimum reduziert werden können. Die im AFM erhaltenen Rohdaten müssen zunächst grundsätzlich von der Apparatefunktion entfaltet werden. Insbesondere müssen sowohl die Verkipfung der Probenoberfläche relativ zur Bewegungsrichtung, sowie die Nichtlinearitäten des Scanner soweit möglich, korrigiert werden. Alle in dieser Arbeit gezeigten Bilder sind durch Subtraktion einer Ebene bezüglich Verkipfung korrigiert.

## 3.4 Ex-Situ-Charakterisierung

**Photolumineszenz** Aus Photolumineszenz (PL) und magneto-PL-Messungen werden in dieser Arbeit Informationen über die Struktur und Morphologie der

---

<sup>5</sup>Das UHV-STM-1 besitzt zu diesem Zweck eine sehr effektive Kombination aus mechanischen Federn und einer Wirbelstromdämpfung

<sup>6</sup>Z. Bsp. Hysterese, Creep: verzögerte Scannerbewegung bei abrupten Spannungsänderungen, Alterung: Spannungskoeffizient, Kreuz-Kopplung: (X,Y) Bewegung besitzt Z Komponente

gezüchteten CdSe/ZnSe- Heterostrukturen abgeleitet. Die Anregung der Proben erfolgt mit den UV-Linien eines  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen-Lasers in einem Helium- (Magnet)kryostaten. Das Magnetfeld ( $B= 6\text{T}$ ) wird in Faraday-Geometrie, d. h. senkrecht zur Wachstumsebene angelegt. Das Lumineszenzsignal wird auf einen Monochromator abgebildet, und im angeschlossenen Photomultiplier verstärkt und detektiert. Der Einsatz der PL erfolgt überwiegend zur Kontrolle und Optimierung des Wachstums im Hinblick auf die optische Qualität der Proben. Untersucht werden im wesentlichen exzitonische Lumineszenzbanden, welche die PL-Spektren bei tiefen Temperaturen dominieren. Deren energetische Lage und Intensität ist mit den Strukturparametern korreliert. Magneto-optische Messungen semimagnetischer (Cd,Mn)Se-Strukturen im Magnetfeld liefern Informationen über die magnetische Kopplung des Ions  $\text{Mn}^{++}$ .

**Röntgenbeugung** Die hochauflösende Röntgenbeugung (XRD - X-ray diffraction) wird in dieser Arbeit zur Bestimmung (1) der Schichtdicke von Einfach-Quantengrabenstrukturen sowie (2) der Gitterparameter eingesetzt ( $\text{CuK}\alpha_1$  :  $\lambda = 154,0562\text{pm}$ ). (1) In der Röntgen-Interferometrie hat eine dünne Schicht mit Gitterparameter  $a_1$ , die zwischen zwei dicken Schichten mit Gitterkonstante  $a_2$  gelegen ist, einen Gangunterschied, der an den äußeren Schichten gebeugten Röntgenwellen zur Folge. Aus diesem Gangunterschied lässt sich das Produkt aus Netzebenenabstand und Anzahl der dünnen Schicht ermitteln. (2) Messungen an den asymmetrischen Reflexen (515) und (117) werden zur Bestimmung der Gitterparameter von ternären Mischkristallschichten eingesetzt [81].

**Transmissionselektronenmikroskopie** Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird in dieser Arbeit als Methode zur Bestimmung der Struktur, Interdiffusion, kristalliner Perfektion und Verspannungsverteilung in heteroepitaktischen Quantengraben und Quantenpunktstrukturen verwendet. Der Bildkontrast der Transmissionsbeugung entsteht bei der Durchstrahlung der Probe, die zuvor bis auf eine Dicke von einigen 10 nm ausgedünnt wurde, mit hochenergetischen Elektronen. Ähnlich wie beim RHEED findet die Beugung der Elektronen überwiegend elastisch an den Atomkernen des kristallinen Festkörpers statt.



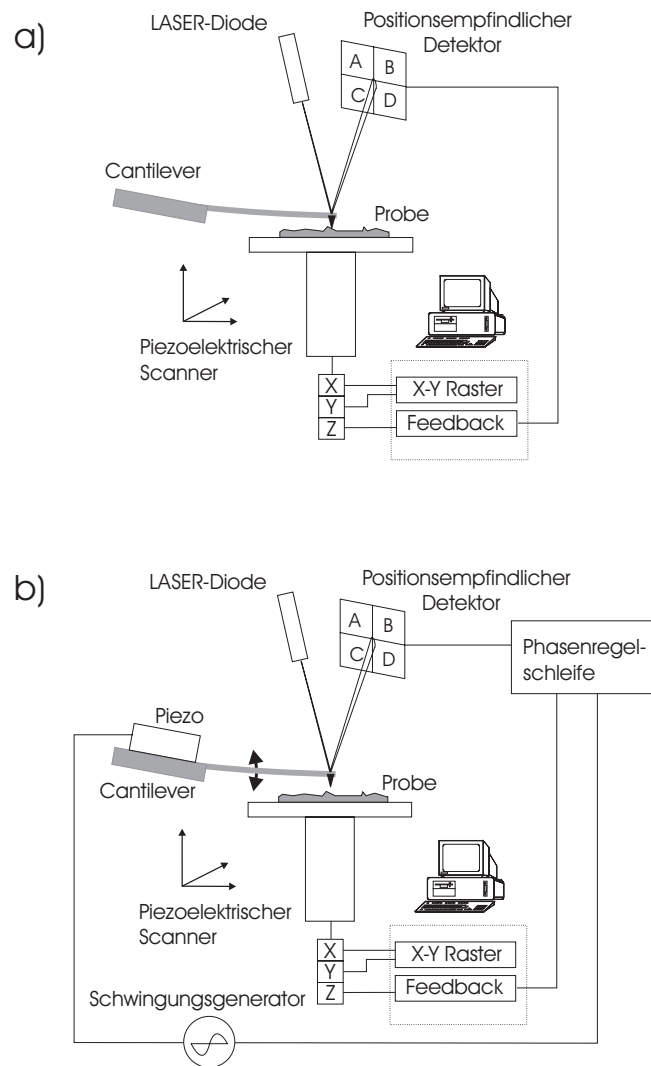


Abbildung 3.6: Schema der a) Kontakt-Atom-Kraft-Mikroskopie b) Non-contact-Atom-Kraft-Mikroskopie

# Teil II

## Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

# Kapitel 4

## Bildung von CdSe-Quantenpunkten

### 4.1 Heteroepitaxie von CdSe/ZnSe

**Wachstum der ZnSe-Pufferschicht** Die Prozedur des MBE-Wachstums von ZnSe für die Herstellung von CdSe/ZnSe Quantengraben- und Quantenpunkt-Strukturen wurde von Hoffmann [64] und Rabe [59] entwickelt. In dieser Arbeit konnte das vorhandene Wissen durch UHV-AFM-Aufnahmen der ZnSe-Oberfläche zu verschiedenen Stadien des ZnSe-Wachstums erweitert werden. In diesem Kapitel sollen die wesentlichen Charakteristika des ZnSe-Wachstums kurz erläutert werden, die für das Wachstum der nachfolgenden CdSe-Strukturen Bedeutung haben.

Das Wachstum von ZnSe erfolgt aufgrund mangelnder Verfügbarkeit von ZnSe-Substraten ausreichender Qualität auf [001]-orientierten GaAs-Substraten. GaAs besitzt den gleichen Strukturtyp (Zinkblende) wie ZnSe sowie eine geringe Gitterfehlpassung von 0,3% bei 20°C. Weiterhin zeichnet es sich durch eine gute Verfügbarkeit bei relativ geringen Kosten aus und stellt somit einen akzeptablen Ersatz für das fehlende ZnSe-Substrat dar. Die Substratoberfläche wird vom Hersteller mit einer sehr dünnen Oxidschicht überzogen (Epi-Ready). Diese Schutzschicht wird unmittelbar vor dem Beginn des ZnSe-Wachstums im UHV der MBE-Wachstumschamber bei einer Temperatur von ca. 580°C desorbiert. Dabei kommt es aufgrund des relativ größeren As-Partialdruckes im Vergleich zum Ga zu einer As-Verarmung an der Oberfläche. Durch Desorptionszeiten im Bereich von 20 s wird dieses As-Defizit jedoch geringgehalten. Die Desorption wird mit RHEED überwacht und ist typischerweise mit dem Auftreten einer (3x2)-rekonstruierten GaAs-Oberfläche bei Desorptionstemperatur abgeschlossen [64].

Durch die Desorption wird die GaAs-Oberfläche auf ca. 10 % der Gesamtfläche stark gestört. In UHV-AFM-Aufnahmen sind Löcher einer Tiefe von ca. 15 – 20 nm bei vergleichbaren lateralen Ausdehnungen erkennbar (Abb. 4.1 a). Nach erfolgter Desorption wird das Substrat auf die ZnSe-Wachstumstemperatur 310°C abgekühlt. Das ZnSe-Wachstum startet auf dieser Oberfläche dreidimensional (3D). Bereits nach einigen Monolagen (ML) (15 - 30) glättet die Oberfläche

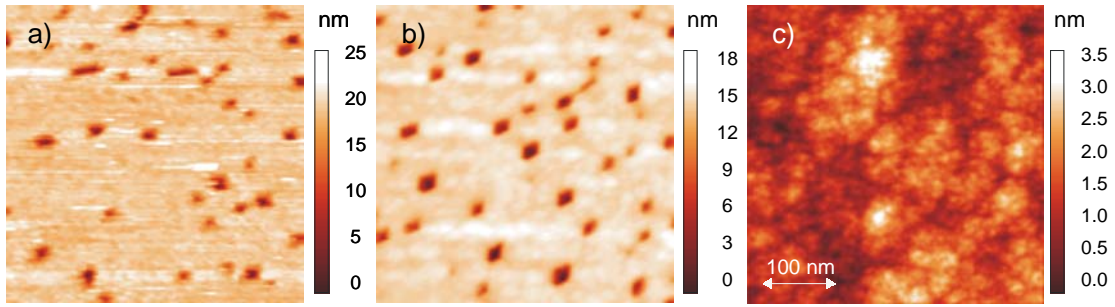


Abbildung 4.1: a) GaAs-Oberfläche nach Desorption b) ZnSe-Oberfläche nach 100 ML Wachstum c) ZnSe-Oberfläche nach  $1\mu\text{m}$  Wachstum

aus, und ein Übergang zum 2D Wachstum findet statt [64].

Die Oberflächenmorphologie sowie strukturelle Perfektion der wachsenden Schicht hängt entscheidend von der Substrattemperatur und dem Teilchenfluss ab. Die auf der Oberfläche vorliegende Oberflächenrekonstruktion spiegelt die Stöchiometrie der wachsenden Oberfläche wieder. Eine Se-terminierte Oberfläche ist bei ZnSe-Wachstumstemperatur durch eine  $(2\times 1)$  Rekonstruktion charakterisiert, eine zinkbedeckte Oberfläche wird im RHEED-Beugungsbild dagegen durch das Auftreten einer  $c(2\times 2)$  Rekonstruktion angezeigt [64][82]. In Abhängigkeit von Teilchenfluss und Substrattemperatur lässt sich daher ein Oberflächenphasendiagramm erstellen, welches eine reproduzierbare Einstellung des Wachstumsregimes ermöglicht [83]. Optimierte strukturelle und optische Eigenschaften des ZnSe-Puffers ergeben sich, wenn bei einer Substrattemperatur von  $310^\circ\text{C}$  Se-reiche Bedingungen vorliegen, bzw. ein Teilchenflussverhältnis Zn/Se von ca. 0,5 eingestellt wurde. Die Partialdrücke, die während des Wachstums angeboten werden, betragen dabei ca.  $(1-5) \cdot 10^{-7}$  Torr, und führen zu einer Wachstumsrate von ca. 0,5 ML/s.

Über die Variation der Dicke der Pufferschicht wurden zwei verschiedene Ausgangssituationen, der zum GaAs pseudomorphe Buffer (25 nm) sowie der plastisch relaxierte Buffer ( $1\mu\text{m}$ ), vorgegeben. Die Relaxation des ZnSe setzt ab einer kritischen Schichtdicke von ca. 100 nm ein [64]. Die Dicke der relaxierten Pufferschicht stellt dabei einen Kompromiss aus Wachstumszeit und der erreichbaren strukturellen Perfektion dar.

Die anfänglich gestörten ZnSe-Bereiche glätten mit zunehmender Schichtdicke aus. Während die pseudomorphe Oberfläche noch stark gestört ist (Abb. 4.1b), sind auf dem überkritisch relaxiertem Puffer keine Störungen mehr vorhanden (Abb. 4.1c). Aus diesem Grund wurde der überwiegende Teil der CdSe-Wachstumsexperimente nach dem Wachstum eines überkritisch relaxierten Puffers durchgeführt. Die ZnSe-Oberfläche besitzt bei dieser Schichtdicke eine geringe Rauigkeit von ca.  $0,5\text{ nm}/\mu\text{m}^2$ . Ihre Höhenverteilung lässt sich gut mit einer Gaussfunktion der Standardabweichung  $\sigma \approx 0,5\text{ nm}$  approximieren (Abb. 4.2).

Eine ZnSe-Oberfläche dieser Qualität lässt sich in der MBE reproduzierbar

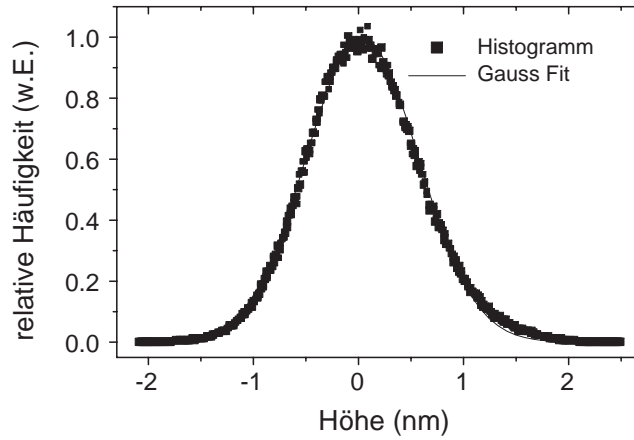


Abbildung 4.2: Histogramm der ZnSe Oberfläche nach  $1\mu\text{m}$  Wachstum (Abb.4.1)

herstellen und bildet den Ausgangspunkt der in den folgenden Kapiteln beschriebenen CdSe- und (Cd,Mn)Se-Wachstumsexperimente.

**Wachstum von 2D-CdSe-Schichten** Der physikalische Wachstumsmodus von CdSe ist von zentraler Bedeutung für die Herstellung von CdSe-Quantenpunktstrukturen. Bereits 1989 hat Samarth gezeigt, dass es mit der Molekularstrahlepitaxie auf GaAs möglich ist 2D epitaktische CdSe-Schichten in einer metastabilen Zinkblendephase herzustellen [84], obwohl CdSe im thermodynamischen Gleichgewicht in der Wurtzitphase kristallisiert. Das Wachstum von überkritischen CdSe-Schichten auf ZnSe wird in der Literatur bislang kontrovers diskutiert, beobachtet wird sowohl 2D-Lagen-Wachstum, als auch ein 2D-3D-Übergang während des Wachstums (Kap. 2.2) .

Von Rabe wurde 1998 ein Wachstumsmodus vorgestellt, der es ermöglicht, bei tiefen Substrattemperaturen ( $T_s = 230^\circ\text{C}$ ) reproduzierbar 2D-CdSe-Dünnschichten herzustellen [59]. Scheidet man CdSe bei der für ZnSe optimierten Wachstumstemperatur ( $T_s = 310^\circ\text{C}$ ) auf einem  $1\mu\text{m}$  dicken Puffer ab (Kap. 4.1), so beobachtet man im RHEED eine instantan einsetzende Oberflächenaufräufung. Erniedrigt man  $T_s$  jedoch um ca. 80 K auf  $230^\circ\text{C}$ , so erhält man zweidimensionales Inselwachstum. Das RHEED-Beugungsbild ist dann nach Abschluss des Wachstums qualitativ identisch mit dem des zuvor 2D abgeschiedenen ZnSe-Puffers und ist durch deutlich ausgeprägte, scharf begrenzte, stabförmige Beugungsreflexe einer  $(2\times 1)$ -rekonstruierten Oberfläche gekennzeichnet (Abb. 4.4a; [71]). Dies bedeutet, dass die Oberfläche über ausgedehnte Domänen atomar glatt ist.

Da der Wachstumstemperatur im Rahmen des in dieser Arbeit untersuchten 2D-3D-Übergangs von CdSe eine besondere Rolle zukommt, wurden die von Rabe begonnenen ersten RHEED Untersuchungen ausgeweitet, und durch UHV-AFM-Aufnahmen ergänzt. In Abb. 4.3 ist der zeitliche Verlauf der Intensität des

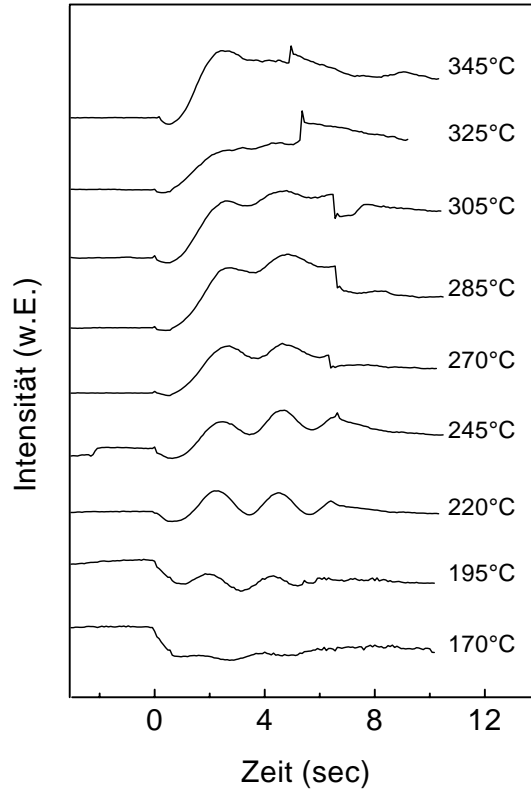


Abbildung 4.3: RHEED Oszillationen während dem CdSe-Wachstum für unterschiedliche Wachstumstemperaturen

spiegelnd reflektierten Strahls für unterschiedliche  $T_s$  dargestellt. Bei  $T_s = 220^\circ\text{C}$  sind ausgeprägte RHEED-Oszillationen (Kap. 3.2) sichtbar. Eine Erhöhung oder Verringerung der Substrattemperatur führt zu einer Dämpfung der Oszillationen, bis diese schließlich nicht mehr beobachtbar sind. Mit zunehmender Temperatur ist weiterhin ein Anstieg der Intensität mit Wachstumsstart beobachtbar. Dieser charakteristische Intensitätsverlauf lässt sich in Analogie zu dem Wachstumstart von (Zn,Cd,Mn)Se-Mischkristallschichten auf Se-stabilisierter ZnSe-Oberfläche interpretieren [64]. Die Intensität des spiegelnd reflektierten Strahls ist demzufolge sensitiv gegenüber zwei charakteristischen Parametern der Oberfläche, die sich mit einsetzendem Wachstum verändern:

1. *Stöchiometrie*: Ausgehend von der Se-terminierten Oberfläche steigt die Intensität des spiegelnd reflektierten Strahls mit zunehmender relativer Kation-Bedeckung auf der Oberfläche an. Dieser Effekt wird als Materialkontrast bezeichnet [64].

2. *Rauigkeit*: Ausgehend von einer geglätteten ZnSe-Oberfläche, nimmt die Rauigkeit mit einsetzendem Wachstum zunächst grundsätzlich zu. Dies ist mit einer Verringerung der Intensität des spiegelnd reflektierten Strahls verbunden [85].

Mit diesen beiden Parametern lässt sich der Verlauf der CdSe-Oszillationen erklären, und in 3 charakteristische Bereiche unterteilen:

A) Für Temperaturen um  $T_s = 170^\circ\text{C}$  besteht in der Wachstumspause (Se-Quelle ist geöffnet) ein extremer Se-Überschuss auf der CdSe-Oberfläche. Zusätzlich zur (2x1)-Rekonstruktion wird das Auftreten einer Se-bedingten c(2x2)-Rekonstruktion beobachtet. Die Stöchiometrie an der Oberfläche verschiebt sich mit Öffnung der Cd-Quelle aufgrund des Se-Überangebotes nur geringfügig. Die geringe Oberflächendiffusivität von Cd und Se führt bei diesen Temperaturen zu einem kinetisch begrenzten 3D-Wachstum. Mit dem Wachstumstart setzt also eine Oberflächenaufräufung ein, die mit einer Abnahme der Intensität verbunden ist. Mit fortschreitendem Wachstum können die Netzebenen nicht mehr geschlossen werden, die Oszillationen sind sehr stark gedämpft, die Rauigkeit bleibt nahezu konstant.

B) Dieses Verhalten ändert sich für mittlere Temperaturen  $T_s = 220 - 270^\circ\text{C}$ . Netzebenen, auf denen sich neue Flächenkeime bilden, werden nun abgeschlossen. Die Rauigkeit variiert periodisch, und deutlich ausgeprägte Oszillationen sind erkennbar. Man spricht vom 2D-Inselwachstum und es gilt  $R < D$ . In diesem Temperaturbereich tritt zudem bereits eine deutliche Zunahme der Cd-Konzentration an der Oberfläche auf, die Intensität des ersten Maximums der Oszillation liegt über dem Startwert. Abb. 4.4 b zeigt das UHV-AFM-Bild eines bei mittleren Temperaturen gewachsenen 3 ML-CdSe-Films ( $T_s = 230^\circ\text{C}$ ). Die beobachtete langreichweitige Rauigkeit der CdSe-Oberfläche ist nicht von der Topographie einer ZnSe-Oberfläche unterscheidbar (Abb. 4.1 c). Offensichtlich übernimmt das CdSe die durch den Puffer vorgegebene Morphologie. Die Höhenverteilung auf einer Fläche von  $1\mu\text{m}^2$  ist nicht von der des ZnSe unterscheidbar, und lässt sich sehr gut mit einer Gaussverteilung approximieren (Standardabweichung  $\sigma \simeq 0,5\text{ nm}$ ; Abb. 4.4 c). Die Fluktuation der Höhenverteilung um ihren Mittelwert ist statistischer Natur. Deckt man einen 2D gewachsenen CdSe-Film unmittelbar nach dem Wachstum mit ZnSe ab, so erzeugt man eine Quantengraben (QG)-Struktur. In diesem Fall wird die Temperatur mit Wachstumbeginn auf die ZnSe-Temperatur  $T_s = 310^\circ\text{C}$  erhöht, um ein 2D-Wachstum der Deckschicht zu erhalten. TEM-Querschnittsuntersuchungen an abgedeckten CdSe-Filmen zeigen, dass in diesem Temperaturbereich ein geschlossener defektfreier CdSe-Film mit relativ homogener Verteilung der Cd-Konzentration abgeschieden wird (Kap. 4.2).

C) Im Temperaturbereich  $T_s = 270 - 350^\circ\text{C}$  ist die Oberfläche nur noch relativ schwach Se-terminiert, ein deutlicher Anstieg der Intensität ist korreliert mit einer stark zunehmenden Kation-Bedeckung an der Oberfläche. Die Oszillationen erscheinen erneut stark gedämpft. Im RHEED-Beugungsbild wurde bereits von Rabe eine starke Zunahme der diffusen Untergrundstreuung beobachtet [59], die eine Verschlechterung des Bildkontrastes zur Folge hat. Die Oberflächenrekonstruktion ist nicht mehr beobachtbar. Das Ausbleiben der Oszillationen kann daher jedoch nicht mit dem Auftreten von 2D-Stufenflusswachstum erklärt werden, sondern ist Ausdruck einer instantan eintretenden atomaren Oberflächenrauigkeit. AFM-Bilder, die nach dem Wachstum bei erhöhten Temperaturen aufgenommen wurden, sind von der in Abb. 4.4 b dargestellten Oberfläche nicht unterscheidbar. Die im RHEED beobachtete Aufräufung der Oberfläche dieser CdSe-Schichten findet offensichtlich auf atomarer Ebene statt und kann daher

mit dem AFM nicht aufgelöst werden. TEM-Querschnitts-Untersuchungen an CdSe-QG-Strukturen (s. o.), die einen 3 ML-CdSe-Film enthalten, weisen eine lineare Versetzungsdichte von ca.  $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  auf [59]. Das Auftreten von Versetzungen ist erklärbar durch eine Reduktion der kritischen Schichtdicke. Tersoff wies nach, dass eine erhöhte Oberflächenrauigkeit die Energiebarriere für die Entstehung fehlpassungsinduzierter Versetzungen an einer zunehmenden Anzahl von Oberflächenplätzen erniedrigt [86]. Die Dämpfung der RHEED-Oszillationen [52] sowie eine geringere Reproduzierbarkeit [37] des MBE-Wachstums von CdSe-Schichten bei höheren Temperaturen wird auch von anderen Gruppen beobachtet und mit dem Auftreten von Versetzungen in Verbindung gebracht.

Für die Herstellung von CdSe/ZnSe QG- und QP-Strukturen, mit definierten Grenzflächen ist der 2D-Wachstumsmodus von großer Bedeutung [71]. Dieser ermöglicht die reproduzierbare Abscheidung eines CdSe-Films unabhängig von der Wachstumsrate mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,3$  ML durch die Phase-locked-epitaxy (PLE)<sup>1</sup>. Die Korrelation zwischen Anzahl und Phase der Oszillationen mit dem Absolutbetrag an abgeschiedenem CdSe wird durch Röntgenbeugungs (XRD) -Interferometrie-Vergleichsmessungen an pseudomorphen abgedeckten Strukturen erreicht [41]. Die CdSe-Schicht liefert bei der Messung der (004) Rocking-Kurve keinen eigenen Signalbeitrag, sondern wirkt aufgrund ihrer unterschiedlichen Gitterkonstante  $a_{\perp}$  als Phasenschieber zwischen der ZnSe-Deck- und -Puffer-Schicht. Die XRD-Interferometrie ist hierbei lediglich sensitiv gegenüber dem Produkt aus Verspannung und Schichtdicke der CdSe-Schicht<sup>2</sup> und daher insensitiv gegenüber Interdiffusion und/oder Segregation.

Die PL der bei mittleren Temperaturen gewachsenen CdSe/ZnSe-QG-Strukturen nach UV-Anregung erfolgt im Vergleich mit den bei hohen Temperaturen gezüchteten partiell relaxierten Strukturen deutlich effizienter. Ihre spektrale Lage befindet sich in guter Übereinstimmung mit den aus der Variationsrechnung berechneten Positionen der entsprechenden hh-Exziton-QG Resonanzen (3ML : 2,32 eV /2ML : 2,5 eV ; [71]).

Die Untersuchungen zum Wachstumsmodus von CdSe/ZnSe-Dünnschichten zeigen, dass es möglich ist, reproduzierbar 2D-pseudomorph verspannte CdSe-Dünnschichten herzustellen, deren Morphologie im UHV-AFM nicht von der des ZnSe-Puffers unterscheidbar ist. Das Wachstum bei erhöhten Temperaturen von einigen ML CdSe führt nicht zur Bildung von 3D-Inseln, sondern zu einer atomaren Aufräufung der Oberfläche, die eine partielle Relaxation der Struktur zur Folge hat.

---

<sup>1</sup>Computersteuerung des Cd-Shutters durch die Phase der CdSe-RHEED-Oszillation über eine Rückkopplungsschleife [73]

<sup>2</sup>Ausgehend von den Werten für  $a_{\perp}$  von ZnSe (0.569 nm) und der tetragonal deformierten kubischen CdSe-Phase (0.658 nm) lassen sich die gemessenen Rocking-Kurven simulieren, und die Anzahl der abgeschiedenen ML ermitteln [41].



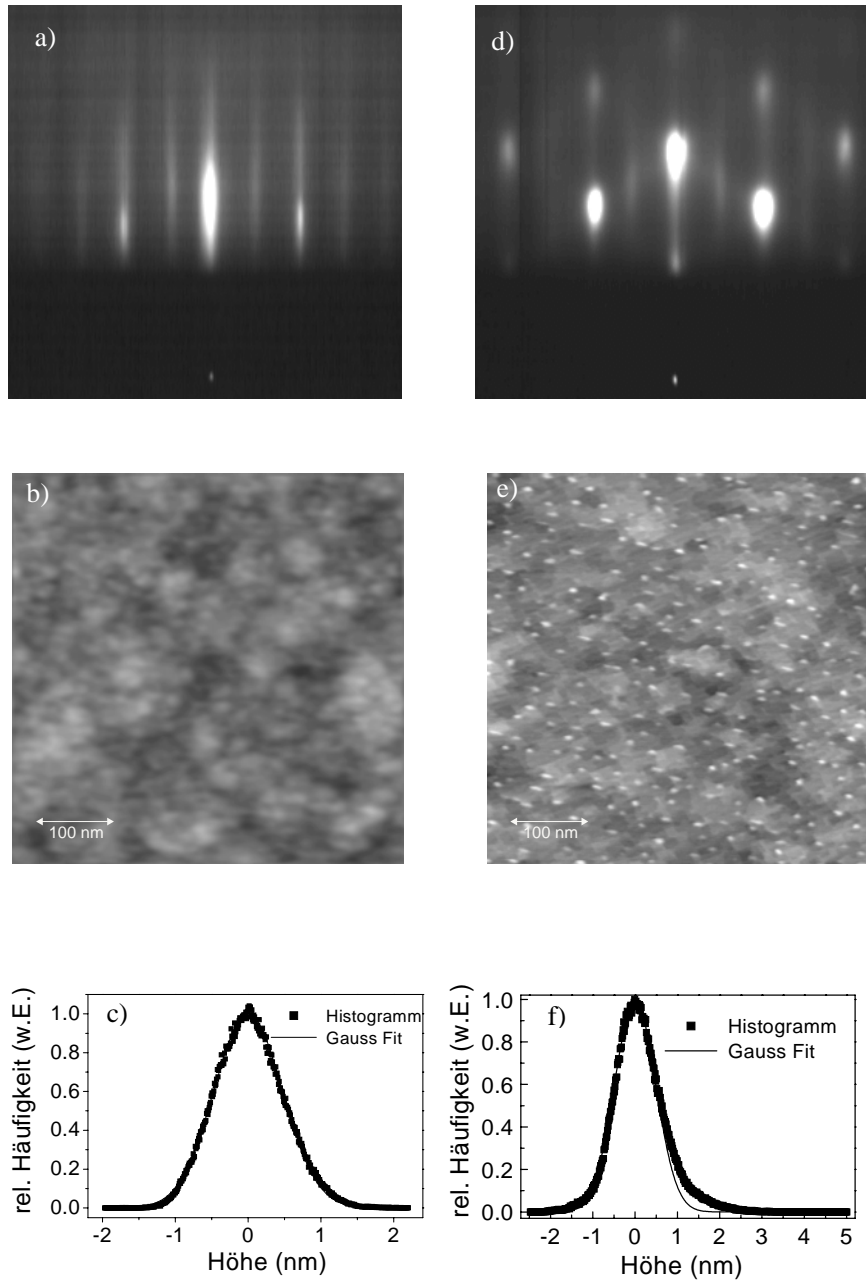


Abbildung 4.4: a)-c): CdSe-Oberfläche nach dem Wachstum von 3 ML : a) RHEED , [110]-Azimuth (nach [71]) b) AFM c) Histogramm über  $1\mu\text{m}$  des AFM Bildes b); d)-f) CdSe-Oberfläche nach thermischer Aktivierung: d)RHEED, [110]-Azimuth (nach [71]) e) AFM f) Histogramm über  $1\mu\text{m}$  des AFM-Bildes

## 4.2 Thermische Aktivierung von pseudomorphen CdSe-Schichten

### 4.2.1 *In-situ*-Analyse

**RHEED** 1998 wurde von Rabe erstmals berichtet, dass man einen 2D gewachsenen 3ML-CdSe-Film durch *thermische Aktivierung* in eine 3D-Morphologie überführen kann [71]: Er beobachtete, dass eine Erhöhung der Substrattemperatur  $T_{CdSe} = 230^\circ\text{C}$  nach dem Wachstum auf die Reorganisationstemperatur  $T_{reorg} = 310^\circ\text{C}$  (Abb. 4.5) zu einer dramatischen Veränderung des RHEED Beugungsbildes führt. Der Se-Shutter bleibt dabei während des Prozesses geöffnet, um die Desorption des CdSe zu verhindern. Zusätzlich zu der reinen Reflexionsbeugung an der 2D-CdSe-Oberfläche, die zu dem charakteristischen streifenförmigen Beugungsbild führt (Abb. 4.4 a; [71]), tritt nun ein Anteil an punktförmiger Transmissionsbeugung hinzu (Abb. 4.4 d; [71]). Dieser Übergang wird sowohl in den [110]- als auch in den [100]-Azimuthen beobachtet. Es handelt sich somit um Transmissionsbeugungsreflexe von nanoskopischen 3D Strukturen (s.u.).

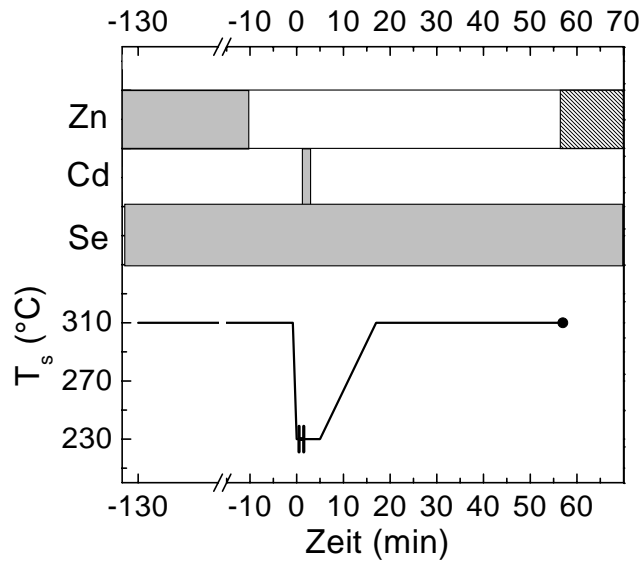


Abbildung 4.5: Standardprozess der thermischen Aktivierung. Prozessschema: Substrattemperatur; Schaltzyklen der Cd-,Se-,Zn-Shutter.

Die quantitative Auswertung der RHEED-Aufnahmen durch Rabe zeigte, dass sowohl laterale, als auch vertikale Relaxation in den neu gebildeten Strukturen auftritt [59]. Der Anstieg der lateralen Gitterkonstanten zeigt sich in der Variation des Abstandes zwischen den punktförmigen Reflexen auf dem (01)- und dem (00)-Stab. Während der pseudomorphen 3 ML-CdSe-Film noch die laterale Gitterkonstante des relaxierten ZnSe-Puffers besitzt, ist der punktförmige Reflex auf dem (01)-Stab nach der thermischen Aktivierung um ca.  $(4 \pm 1)\%$  in Richtung des (00)-Stabes verschoben [59]. Dies entspricht einer Elongation

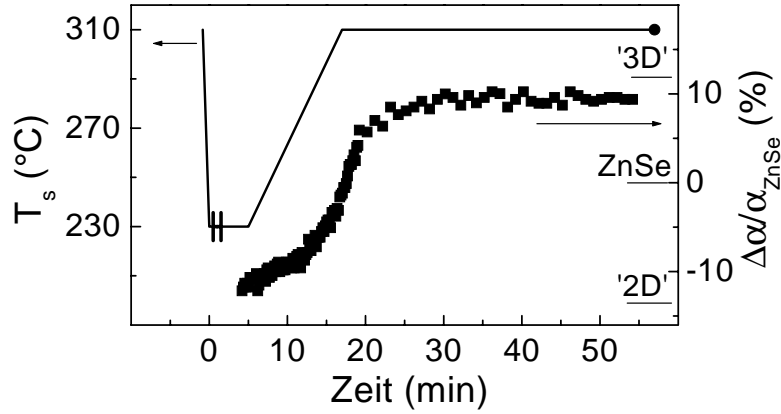


Abbildung 4.6: Position des CdSe-(00)-Intensitätsmaximums relativ zum ZnSe als Funktion von  $T_{\text{Substrate}}(t)$ . Substrattemperatur  $T_{\text{Substrate}}(t)$  während der thermischen Aktivierung. Die Markierungen am rechten Bildrand ‘2D’, ‘ZnSe’ und ‘3D’ bezeichnen die berechneten Beugungswinkel für reine Reflexionsbeugung am pseudomorphen CdSe, relaxierten ZnSe und reiner Transmissionsbeugung an vollständig relaxierten CdSe Inseln.

der lateralen Gitterkonstanten innerhalb der durchstrahlten Strukturen um den gleichen Prozentbetrag.

Die mit der Reorganisation korrelierte Änderung der vertikalen Gitterkonstanten lässt sich an der Änderung des Ausfallswinkels relativ zu dem ZnSe-Reflex der Unterlage bestimmen. Es wird hierzu die relative Verschiebung der Position des Intensitätsmaximums auf dem Intensitätsprofil des (00)-Stabes während der thermischen Aktivierung ermittelt (Abb. 4.6). Diese Verschiebung entsteht durch eine Überlagerung aus vertikaler Gitterrelaxation und veränderter Brechung [71]. Der Beugungswinkel des CdSe unmittelbar nach Abschluss des Wachstums ist um ca. 14% reduziert. Dies ist begründet in der größeren vertikalen Gitterkonstante des in der Grenzfläche biaxial kompressiv verspannten pseudomorphen CdSe-Films. Die nun mit der thermischen Aktivierung beobachtete Verschiebung lässt sich nicht allein durch Gitterrelaxation erklären, da auch der Beugungswinkel einer vollständig relaxierten kubischen CdSe-Schicht noch unterhalb dem des relaxierten ZnSe liegt ( $a_{0,\text{CdSe}} > a_{0,\text{ZnSe}}$ ). Die Position des Maximums lässt sich erklären, wenn berücksichtigt wird, dass bei der Transmission keine Brechung mehr auftritt [71]. Bei sehr geringen Einfallswinkeln (Reflexion) wechselwirkt der Elektronenstrahl mit dem Kristallpotential des Beugungsmediums und wird dadurch gebrochen. Dieser Effekt ist bei entsprechend größeren Einfallswinkeln (Transmission) vernachlässigbar (Kap. 3.2). Die Markierungen am rechten Bildrand in Abb. 4.6 ‘2D’ bzw. ‘3D’ bezeichnen die nach semikinematischer Beugungstheorie [67] unter Berücksichtigung von Absorption und Brechung des Elektronenstrahls berechneten Beugungswinkel von CdSe [87]. Sie bezeichnen die jeweiligen Grenzfälle reiner Reflexionsbeugung am pseudomorphen CdSe und reiner Trans-

missionsbeugung an vollständig relaxierten CdSe-Inseln. Die Tatsache das die ‘3D’-Marke durch das Intensitätsmaximum beinahe erreicht wird, bedeutet das die 3D-Strukturen fast vollständig vertikal relaxiert sind [49].

Die RHEED Untersuchungen ermöglichen eine qualitative und indirekte *In-situ*-Charakterisierung der CdSe Oberfläche. Von Rabe 1997 begonnen und innerhalb dieser Arbeit systematisch weitergeführt, liefern sie das Ergebnis, dass sich ein Teil des pseudomorph verspannten CdSe-Films durch die thermische Aktivierung innerhalb ca. einer halben Stunde in lateral und vertikal relaxierten 3D-Strukturen anordnet [59]. Dieses Resultat stellt dabei aufgrund der RHEED Messgeometrie einen Mittelwert über einen sehr großen Probenbereich dar ( $\approx 10 \text{ nm}^2$ ). Es ist jedoch anhand der RHEED-Untersuchungen nicht möglich, die an der Oberfläche auftretende Veränderung zu quantifizieren. So kann das im RHEED erhaltene Transmissionsbeugungsbild sowohl durch eine sehr raue Oberfläche mit statistischer Höhenfluktuation als auch durch definierte 3D-Strukturen (schmalbandige Größenverteilung, konstante Dichte, mittlerer Höhe ) auf einem relativ flachen unmodulierten Hintergrund verursacht sein. Aus diesem Grund ist es erforderlich, die nach der Umstrukturierung erhaltene Oberfläche mit einer *In-situ*-Methode zu charakterisieren, die es ermöglicht die Morphologie im realen Raum auf der nm Skala abzubilden.

**UHV-AFM** Mit der Atom-Kraft-Mikroskopie ist die topologische Abbildung einzelner Probenbereiche möglich. Eines der Ziele in dieser Arbeit war es, den von Rabe indirekt beobachteten 2D-3D-Übergang erstmals *in-situ* im realen Raum mit dem UHV-AFM nachzuweisen. In Abb. 4.4 b, e sind die im UHV-AFM mit dem Kontakt-Modus erhaltenen Morphologien vor und nach der thermischen Aktivierung gegenübergestellt. Die erfolgte Umstrukturierung der CdSe-Oberfläche dokumentiert sich eindrucksvoll. Nach der thermischen Aktivierung treten zusätzlich zu dem langreichweitigen Hintergrund, der nach dem Wachstum beobachtet wird (Kap. 4.1), kontrastreiche Strukturen auf. Das Histogramm erstreckt sich nun (Abb. 4.4 f) über einen Höhenbereich von ca. 7 nm und weist einen asymmetrischen Beitrag bei großen Höhen auf, der eine Abweichung von der Gaussverteilung des Hintergrundes darstellt. Die Höhen der beobachteten Kontrastgebilde überschreiten im Vergleich die Höhenfluktuationen der 2D-Oberfläche deutlich (Abb. 4.4 c, f). Die Größe der Strukturen liegt vertikal unterhalb 4 nm und lateral zwischen 10-20 nm. Sie befindet sich damit in einem Größenbereich, in dem eine nulldimensionale Quantisierung der elektronischen Zustände in abgedeckten CdSe-Strukturen zu erwarten ist [88]. Die Strukturen werden im Folgenden als Quantenpunkte bezeichnet.

Die exakte Quantifizierung der erhaltenen QP-AFM-Topographien bezüglich der charakteristischen Kennwerte des QP-Ensembles: (1) mittlere QP-Höhe und (2) QP-Dichte ist elementar für die Differenzierung von QP-Morphologien. Sie erfordert eine detaillierte geometrische und statistische Auswertung der AFM-Bilder. Vor einer Interpretation und Auswertung des Z-Kanals als reine Höheninformation wird zunächst geprüft, ob ein Übersprechen zwischen lateraler und vertikaler Kraftkomponente des Cantilevers vorliegt. In Abb. 4.7 kann die Entste-

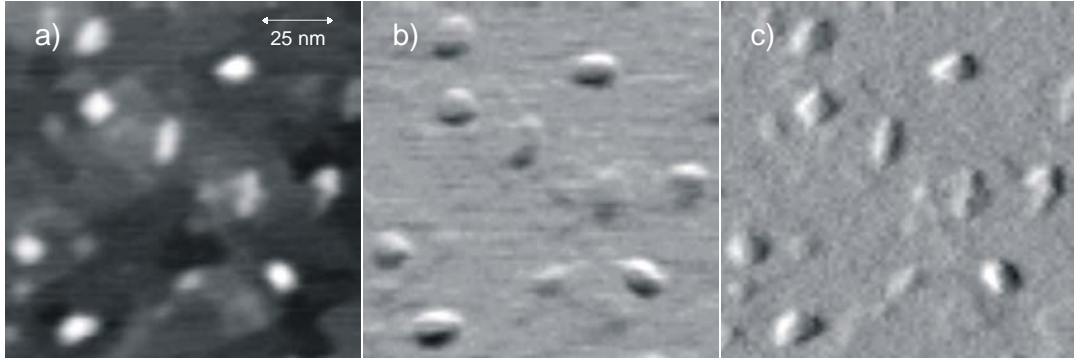


Abbildung 4.7: Entstehung des Kontrastgebildes im UHV-AFM an einer Quantenpunkt-Morphologie. Scanrichtung entlang der Bildunterseite. Meskanäle: a) Z Kanal, b) Lateralkraft  $F_L$ , c) Regelgröße  $\Delta F$

Die Kontrastgebilde an einzelnen Quantenpunkten nachvollzogen werden. Der Z-Kanal repräsentiert die Bewegung des Piezoscanners im Raum (Abb. 4.7 a). In den Abb. 4.7 b und c ist die Auslenkung des Cantilevers relativ zu seiner Ruheposition in lateraler (Torsionsbewegung - Lateralkraftbild) und vertikaler (lineare Auslenkung - vertikaler Kraftgradient) Richtung sichtbar (Kap. 3.3). Das Lateralkraftbild ist außerhalb der Quantenpunkte strukturlos, die gemessene Reibungskraft auf der CdSe-Restschicht also konstant. Unmittelbar auf und neben den Quantenpunkten erfährt die Spitze jedoch eine ausgeprägte zusätzliche laterale repulsive Komponente und weicht durch eine Torsionsbewegung aus (Abb. 4.7 b; Kap. 3.3). Die Regelgröße des Z-Kanales, der Kraftgradient, ist von dieser Torsionsbewegung nicht beeinflusst (Abb. 4.7 c), d. h. die Lateralkraft induziert keine messbare vertikale Auslenkung des Cantilevers. Im Z-Kanal ist mit den verwendeten Cantilevern (Kap. 3.3), nach Eichung des Scanners und unter der Voraussetzung, dass die Scanrichtung parallel zum Cantilever erfolgt, die Höheninformation der QP-Morphologie zugänglich und eine absolute Bestimmung der QP-Höhen möglich.

Zu dem Zweck der statistischen Auswertung der QP-AFM-Topographien wurde ein Algorithmus entwickelt, der es ermöglicht, reproduzierbar die Höhenverteilung der Quantenpunkte zu ermitteln. Dieses Auswertungsverfahren wird im Anhang ausführlich erläutert, an dieser Stelle sollen lediglich kurz die Vorgehensweise erläutert und die Ergebnisse vorgestellt werden.

(1) Ausgehend von der in Abb. 4.4 e dargestellten 3D-Oberfläche, die nach einer Subtraktion des Linien-Offsets erhalten wird, wurde zunächst der langreichweitige Untergrund ermittelt und subtrahiert. Durch die Anwendung eines Höhen-Diskriminators (Z-Diskriminator), lassen sich die Quantenpunkte soweit von ihrem Untergrund separieren, dass sie in einem Clusterzählverfahren ausgewertet werden können (Abb. 4.8; s. Anhang).

(2) Es wird ein standardisierter MBE-Prozess der QP-Bildung definiert (Standardprozess; Abb. 4.5) und dessen Reproduzierbarkeit untersucht. Die mittlere QP-Höhe und QP-Dichte wird an einem Satz von über 10 Proben ermittelt. Dies

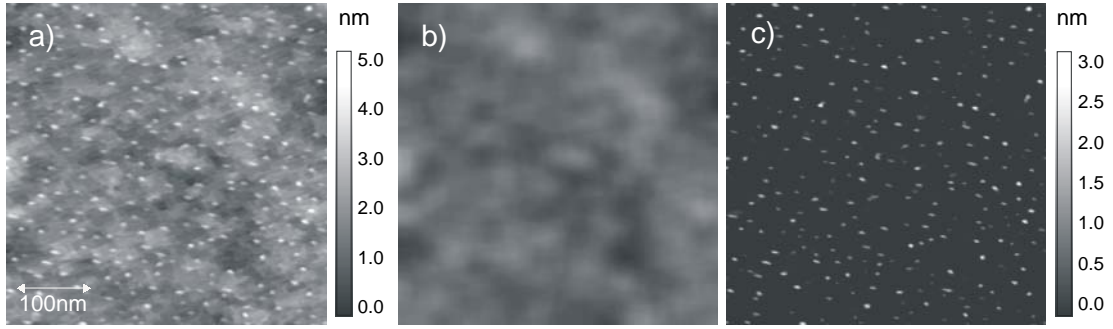


Abbildung 4.8: Auswertung der QP-AFM-Aufnahmen. a) Unkorrigierte CdSe QP-Aufnahme, b) Berechneter langreichweitiger Hintergrund, c) Korrigierte QP-Aufnahme nach Anwendung eines Höhen-Diskriminators (Anhang)

ermöglicht die Angabe eines Signifikanzniveaus, das sowohl die Fluktuationen des MBE-Prozesses, als auch die Qualität der AFM-Spitzen einschließt (s. Anhang).

Die Bestimmung der lateralen QP-Abmessungen ist jedoch nur als obere Grenze möglich, da die Bewegung des Scanners eine Faltung der Geometrie der Spitze mit der Geometrie der Oberfläche darstellt. Aus Messungen mit den besten AFM-Spitzen kann jedoch geschlussfolgert werden, dass der maximale Durchmesser der QP-Basis kleiner als ca. 10 nm ist.

Als Resultat der statistischen Auswertung erhält man die mittlere QP-Höhe der gemäß des Standardprozesses hergestellten QP-Grundgesamtheit  $\bar{h}_{GG} = (1,6 \pm 0,1) \text{ nm}$  und seine mittlere Dichte  $\bar{\rho}_{GG} = (1100 \pm 200) / \mu\text{m}^2$ . Die Skalierungsfunktion der Quantenpunkte ist monomodal und besitzt eine leichte Asymmetrie zu größeren Höhen (Abb. 4.9). Die mittlere Höhe wird aufgrund ihres geringeren relativen Fehlers im folgenden Kapitel als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal zweier QP-Morphologien verwendet. Nimmt man ein Paraboloid als oberes Limit für die Form der Quantenpunkte an, so lässt sich auf der Basis der Parameter  $\bar{h}_{GG}$ ,  $\bar{\rho}_{GG}$  und des Durchmessers der QP-Basis ein oberer Grenzwert des reorganisierten Volumens abschätzen:  $V_{QP} \leq 0,15 \text{ ML}$ .

Das UHV-AFM ermöglicht erstmals eine sehr genaue quantitative Bestimmung des *in-situ* reorganisierten CdSe-Volumens, mit dem Resultat, dass lediglich jedes 7. Atom der obersten ML an der thermisch aktivierten Umstrukturierung beteiligt ist. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es sich bei dem beobachteten 2D-3D-Übergang um ein Oberflächenphänomen handelt. Die atomaren kinetisch kontrollierten Platzwechselvorgänge an der Oberfläche werden eine entscheidende Rolle in der Reorganisation spielen. Der mit dem UHV-AFM ermittelte Wert für  $V_{QP}$  legt, unter der Voraussetzung, dass die Desorption von CdSe vernachlässigt werden kann<sup>3</sup> und 3 ML CdSe zuvor abgeschieden wurden, die Vermutung nahe, dass die mittlere Dicke der Restschicht ca. 2,85 ML betragen muss.

<sup>3</sup>Die Desorptionsrate über der CdSe Oberfläche bei 310°C beträgt ca.  $10^{-17} \text{ ML/h}$  [59]



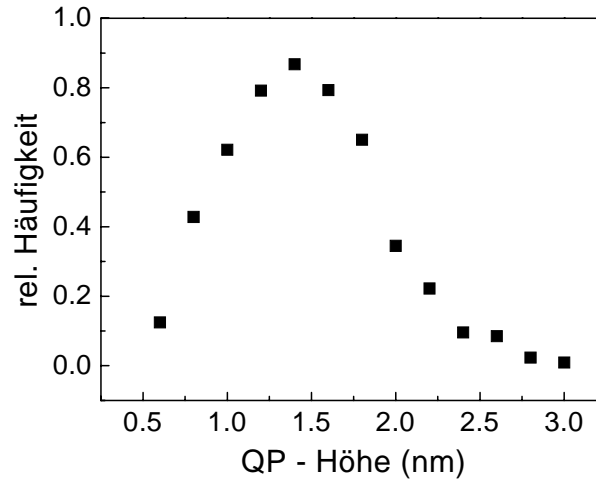


Abbildung 4.9: QP-Höhenverteilung

### 4.2.2 *Ex-situ*-Analyse

Durch das Abdecken der QP-Schicht mit einer ZnSe-Schicht (25-85 nm) bei  $T_{reorg}$  lassen sich QP-Strukturen erstellen, die auch *Ex-situ*-Messungen zugänglich sind.

XRD-Interferometrie-Messungen an abgedeckten QP-Strukturen ergaben, dass nach der thermischen Aktivierung die homogen verteilte CdSe-Materialmenge, die die kohärente Phasenverschiebung des ZnSe-Beugungssignals verursacht, abnimmt. Das erhaltene Beugungssignal lässt sich nicht durch einen 3 ML-CdSe-QG simulieren, sondern gleicht dem Signal, das von einem 2-ML-Film zu erwarten wäre. Eine erhöhte diffuse Streuung weist darauf hin, dass die kohärente Beugung im Bereich um die QP-Schicht stark gestört ist [41].

In PL-Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass die überwachsene QP-Struktur nach UV-Anregung, eine um ca. 100 meV gegenüber dem 3 ML-CdSe-QG ins hochenergetische verschobene Lumineszenz aufweist, deren Maximum sich bei ca. 2,42 eV befindet [71]. Die PL-Anregungsspektroskopie zeigt, dass die QP-Struktur eine breite Anregungsbande bei ca. 2,52 eV aufweist, die dem Bereich der hh-Exziton Resonanz eines 2-ML-CdSe-QG zugeordnet wird (Kap. 4.1). PL und XRD-Messungen legen die Interpretation nahe, dass nach dem Überwachsen Quantenpunkte vorhanden sind, die sich auf einer 2-ML-CdSe-Restschicht befinden [71].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden TEM-Untersuchungen am Laboratorium für Elektronenstrahlmikroskopie der Universität Karlsruhe durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war es, erstmals einen direkten Vergleich der *in-situ* im UHV-AFM erhaltenen CdSe QP-Morphologie mit der Struktur der abgedeckten Probe durchzuführen und somit ein Rückschluss auf die Prozesse zu ermöglichen, die sich während dem Überwachsen ereignen (Kap. 2.2). Die strukturellen Auswirkungen der thermischen Aktivierung lassen sich an hochauflösenden TEM-Aufnahmen des Querschnittes von Quantengraben- und Quantenpunkt-Proben erschließen (Abb. 4.10 a, c). Die Oberfläche der Proben wurde vor dem Über-



wachsen im UHV-AFM untersucht. Sie zeigte dort die bereits erläuterten Charakteristika eines 2D-Films bzw. einer 3D-QP-Morphologie. Die in Abb. 4.10 dargestellten Verteilungen der Cd-Konzentration auf atomarer Ebene werden nach der CELFA (composition evaluation by lattice fringe analysis, [89]) Methode gewonnen. Dieses Verfahren nutzt die chemische Sensitivität des (002)-Reflexes, um in einem Vergleich experimenteller und simulierter Amplituden die lokale Cd-Konzentration zu ermitteln.

In Abb. 4.10 a ist das CELFA-Bild eines nominal 3ML-CdSe-QG dargestellt. Man erkennt einen (Cd,Zn)Se-QG mit relativ homogener Cd-Verteilung, in den kleine ca. 5 nm große Bereiche erhöhter Cd-Konzentration eingebettet sind. Die Schichtdicke außerhalb dieser Cd-reichen Einschlüsse beträgt ca. 5 ML. Als Maß für die Schichtdicke wurde die Halbwertsbreite (FWHM) der Cd-Konzentrationsverteilung verwendet. In den Cd-reichen Regionen ist diese Schichtdicke geringfügig erhöht, sie beträgt dort ca. 6 ML (FWHM). Diese Regionen können daher als 2D-Inseln bezeichnet werden. Die Integration der Konzentrationsverteilung ergibt ein CdSe-Materialäquivalent von 3 ML. Die in Abb. 4.10 c dargestellte QP-Struktur weist eine deutlich veränderte Verteilung der Cd-Konzentration auf. In dieser Struktur werden Inseln mit einer Höhe von ca. 8-10 ML (FWHM) und lateralen Abmessungen unterhalb 10 nm festgestellt, die deutlich über die Bereiche neben diesen Inseln ( $\approx 5$  ML (FWHM)) herausragen. Aufgrund der Dicke des durchstrahlten Spezimens von ca. 10-20 nm wird grundsätzlich eine Erniedrigung der gemessenen Cd-Konzentration beobachtet, wenn eine Cd-reiche Region in eine Region mit geringer Cd-Konzentration eingebettet ist. Die Messungen weisen daher nach, dass der Kern der Inseln aus reinem CdSe besteht. Die Integration der flachen Bereiche um die Inseln ergibt ein Materialäquivalent von ca. 2ML CdSe.

TEM-Untersuchungen der QP-Strukturen in Aufsicht zeigen die bereits mehrfach berichteten ca. 50 nm ausgedehnten 4-zähligen Kontraste ('Kaffee-Bohnen Kontraste'), die bislang großen Quantenpunkten zugeordnet wurden (Kap. 2.2), in einer Dichte von ca.  $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Diese Regionen können in Querschnittsuntersuchungen eindeutig Stapelfehlern zugeordnet werden. Diese treten bevorzugt in der Nähe großer Quantenpunkte auf, an denen die Verspannung vergleichsweise groß ist. Diese Stapelfehlerbildung ('Kaffee-Bohnen Kontraste') wird an den QG-Strukturen nicht beobachtet.

Der Vergleich der *In-situ* Untersuchungen (vor dem Überwachsen) mit den *Ex-situ* Messungen (nach dem Überwachsen) weist dabei eine Diskrepanz bezüglich der CdSe-Materialbilanz vor/nach der thermischen Aktivierung auf. Während *in-situ* mit dem UHV-AFM das QP-Volumen nach der thermischen Aktivierung sehr genau mit  $\leq 0,15$  ML bestimmt werden kann, ergeben die *ex-situ* durchgeführten TEM/XRD/PL Untersuchungen in Übereinstimmung: 1. Ein nicht aktivierter nominal 3 ML dicker CdSe-QG enthält auch 3 ML CdSe 2. Nach der thermischen Aktivierung beträgt die Dicke der Restschicht 2 ML. Dies ergibt eine Diskrepanz von ca. 0,85 ML CdSe, deren Ursache ungeklärt ist und weiterer Untersuchungen bedarf. Mögliche Erklärungen könnten sein, dass ein Teil der

obersten ML entweder durch Desorption während der thermischen Aktivierung oder Segregation während des Überwachsens verloren gehen.

Die im TEM ermittelten Abmessungen der wenigen bisher untersuchten 3D-Inseln (Höhe ca. 1,2-1,5 nm; Breite  $\leq 10$  nm) stimmen gut mit den im UHV-AFM vor dem Überwachsen bestimmten Werten der häufigsten QP-Höhen überein (Abb. 4.9). Dies weist darauf hin, dass die während dem Überwachsen auftretenden physikalischen Prozesse, die Größe der Quantenpunkte offensichtlich nur geringfügig beeinflussen. Die mit dem UHV-AFM *in-situ* bestimmten charakteristischen QP-Parameter besitzen daher auch nach dem Überwachsen Gültigkeit.

Die TEM Untersuchungen an den abgedeckten Strukturen demonstrieren in eindrucksvoller Weise, dass nach des Überwachsens Quantenpunkte auf einer geschlossenen (Cd,Zn)Se-Restschicht entstanden sind, die aus nahezu 100% reinem CdSe bestehen. Im Gegensatz zu den bislang berichteten Schichtdicken und Cd-Konzentrationsvariationen der während des Wachstums entstandenen QP-Strukturen ([34][35][36][37][38][39][40]; Kap.2.2), ist es mit der Methode der thermischen Aktivierung möglich eine CdSe-QP-Morphologie und eine CdSe-QG-Struktur zu erzeugen, die sich signifikant morphologisch und strukturell voneinander unterscheiden.

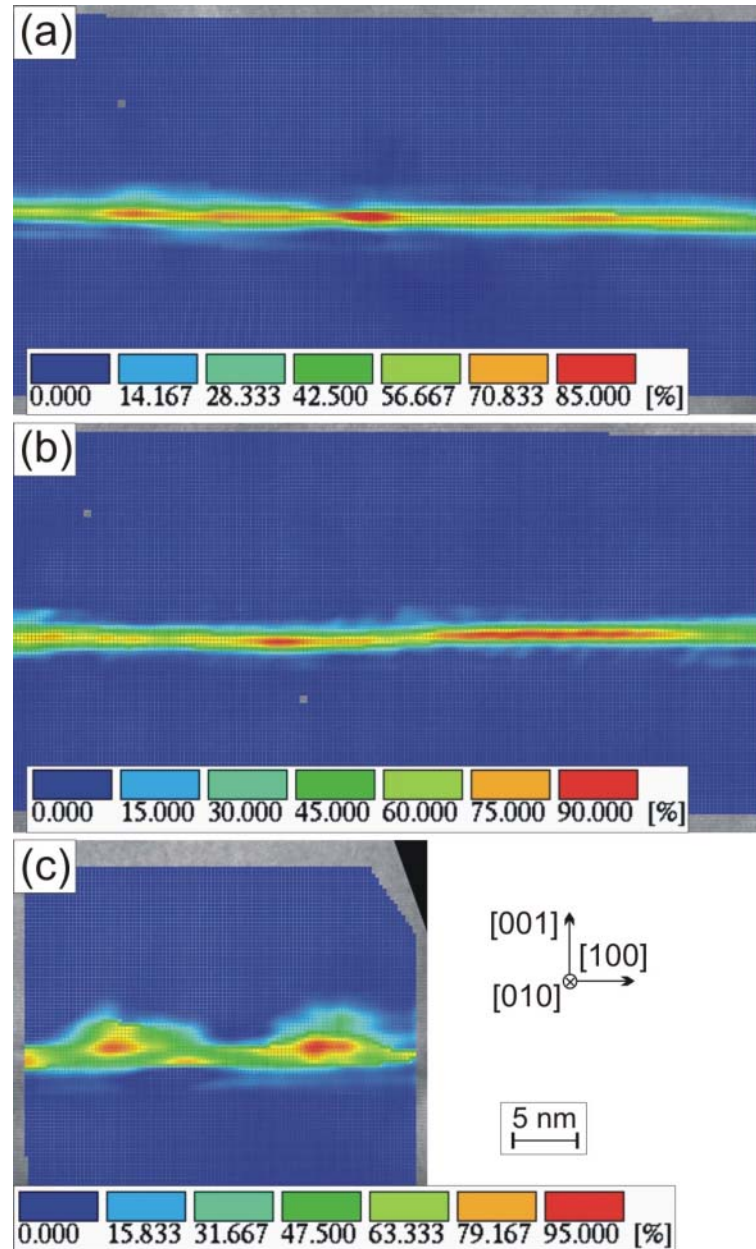


Abbildung 4.10: Cd Konzentrationsverteilung in CdSe/ZnSe QG /QP Strukturen. HRTEM-CELFA Untersuchungen im (002) Reflex. a) 3ML-CdSe-QG, unmittelbar nach dem Wachstum bei 230°C abgedeckt b) 3ML-CdSe-QG, nach 2 h Temperung bei 230°C abgedeckt c) 3ML-CdSe QP- Struktur, bei 310°C abgedeckt

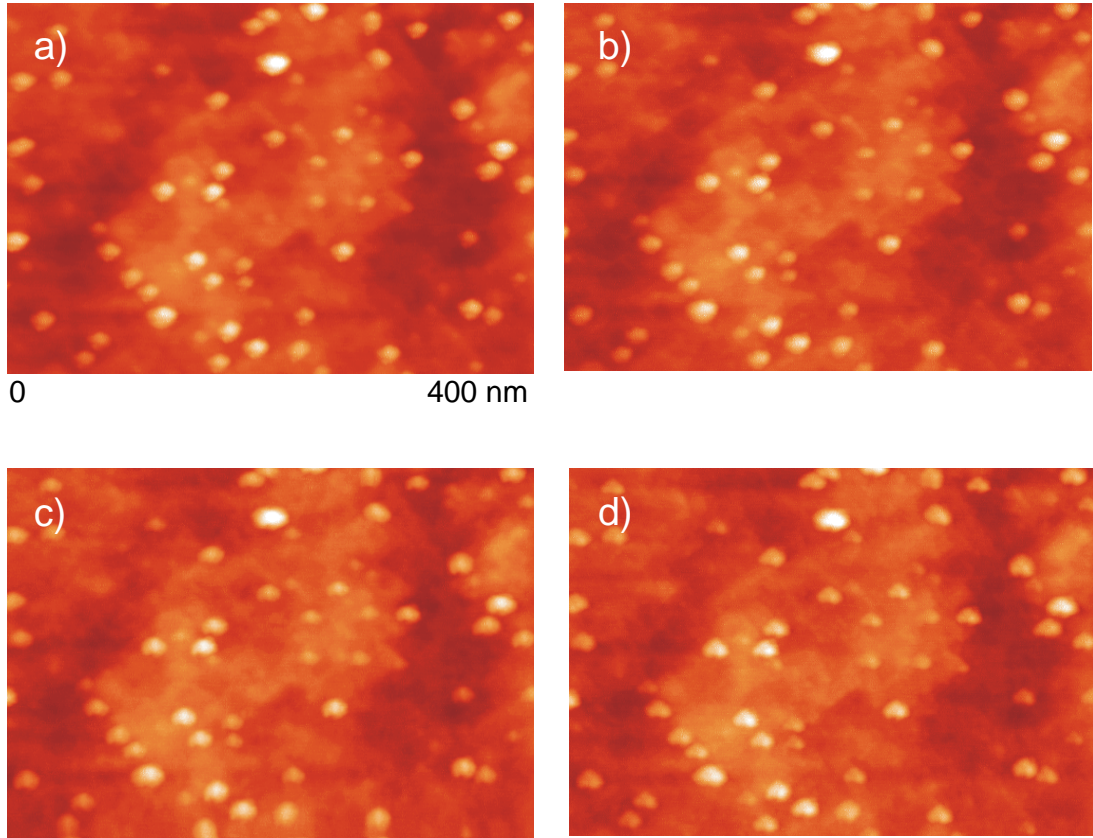


Abbildung 4.11: Kontinuierlicher Non-Contact AFM Scan der QP-Topographie über einen Zeitraum von 5 Tagen. Dargestellte Ausschnitte a) unmittelbar nach (15min) b) 24 h c) 72 h d) 120 h nach der QP-Bildung

### 4.3 Stabilität

Im vorherigen Kapitel wurde beschrieben, wie im UHV-AFM die thermisch aktivierte Reorganisation einer 3ML-CdSe-Schicht quantifiziert werden kann. Eine der zentralen offenen Fragen der Quantenpunktbildung betrifft die Stabilität solcher Strukturen (Kap. 2.2). Sind die unmittelbar nach dem 2D-3D-Übergang bestimmten Kennwerte  $\bar{h}$ ,  $\bar{\rho}$  zeitlich konstant? Wie in Kap. 2.1 gezeigt wurde, lassen thermodynamische Überlegungen eine Reifung der Strukturen erwarten. Reifung von CdSe-QP-Strukturen wurde auch bereits in *Ex-situ*-AFM-Messungen beobachtet [44], die allerdings kontrovers diskutiert werden (Kap. 2.2). Im Rahmen dieser Arbeit war die Stabilität der CdSe-QP-Oberfläche ein wichtiger Gegenstand der UHV-AFM Untersuchungen zur QP-Bildung.

Zunächst wurde die Stabilität der mit dem Standardprozess hergestellten QP-Morphologie im UHV bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 5 Tagen untersucht (Abb. 4.11). Die Oberfläche wurde in diesem Zeitraum kontinuierlich gescannt, um den angesteuerten Probenort nicht verlassen zu müssen. Da in einem kontinuierlichen Kontakt-AFM Scan ein Verschleiß der geschärften Ultra-Sharp-AFM-Spitzen üblicherweise spätestens nach einigen Aufnahmen zu beob-



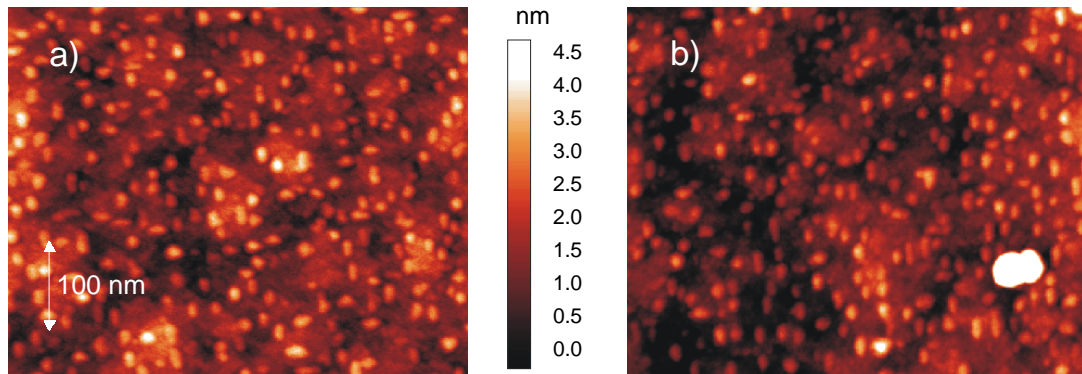


Abbildung 4.12: CdSe-QP-Aufnahme: a) 50 Tage nach der Formation, gelagert unter UHV-Bedingungen b) Identische Probe nach 120h Deposition an Luft.

achten ist, wurde der Non-Kontakt-Modus für dieses Experiment gewählt, um die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe so gering wie möglich einzustellen.

In Abb. 4.11 a-d ist die QP-Oberfläche zu den Zeitpunkten 15 min, 24h, 72h und 120h nach abgeschlossener thermischer Aktivierung dargestellt [90]. Die QP-Morphologie wurde nicht hintergrundkorrigiert, um auch einen Vergleich der Morphologie zwischen den QP zu ermöglichen. Weder die Dichte, noch die geometrischen Dimensionen der QP verändern sich im untersuchten Zeitraum. Auch die aufgelösten atomaren Terrassen der CdSe-Restschicht erscheinen unverändert. Die Oberfläche ist offensichtlich stabil, und es treten keine strukturverändernden Platzwechselvorgänge auf. Das Auftreten eines sehr schwachen lateral in Scan-Richtung verschobenen Doppel-Bildes der QP in den Aufnahmen Abb. 4.11 c, d ist ein experimenteller Messfehler, der durch eine geringfügige Deformation der Spitze entsteht ('Doppel-Spitze' [76]).

Die Stabilität wurde qualitativ in einer Lang-Zeit-Messung im Kontakt-Modus bestätigt. Die in Abb. 4.12 a dargestellte AFM Aufnahme einer QP-Oberfläche wurde 50 Tage nach der thermischen Aktivierung aufgenommen. Die mittlere QP-Höhe und -Dichte unterscheiden sich nicht von den unmittelbar nach der thermischen Aktivierung ermittelten Werten. Es zeigt sich darüberhinaus, dass die CdSe-Quantenpunkte auch nach einer 5-tägigen Lagerung der ungedeckten Oberfläche an Luft stabil bleiben (Abb. 4.12 b). Sowohl die Dichte, als auch die mittlere QP-Höhe erfahren keine signifikante Veränderung. Es wird jedoch das Auftreten zusätzlicher wesentlich größerer und damit eindeutig unterscheidbarer Strukturen (Höhe ca. 20 nm; Breite ca. 70 nm) beobachtet (Weißer Fleck in Abb. 4.12 b). Diese Strukturen sind bezüglich ihrer Abmessungen vergleichbar mit denen, die von Lee [44] als gereifte CdSe-Inseln beobachtet wurden. Die Tatsache, dass kein Einzugsbereich geringerer QP-Dichte oder zumindest von kleineren Clustern in der Umgebung detektierbar ist, induziert die Schlussfolgerung, dass diese Strukturen nicht intrinsisch mit der CdSe-Oberfläche korreliert sind. Es handelt sich wahrscheinlich um die, auch von anderen Gruppen auf Seleniden unabhängig von deren Verspannungszustand beobachteten Strukturen,

die nach dem Ausschleusen an Luft entstehen und im Allgemeinen der Bildung von Oxiden zugeordnet werden [91] [47] [92] [46].

Reversibilität der QP-Bildung wird an III-V-Materialien berichtet [93]. Sie wird dort als Indiz dafür gewertet, dass der beobachtete 2D-3D-Übergang thermodynamisch kontrolliert ist [8]. In einem Experiment wird die Reversibilität des 2D-3D-Überganges untersucht. Zu diesem Zweck werden 2 Proben hergestellt, und deren Morphologie im AFM miteinander verglichen. Probe 1: Standardprozess, jedoch wird 5 min nach Erreichen von  $T_{reorg}$  (im RHEED ist bereits ein punktförmiges Beugungsbild vorhanden)  $T_s$  wieder auf  $T_{CdSe}$  abgesenkt, und dort über einen Zeitraum von 2h unter Se-Gegendruck gehalten. Im RHEED ist keine Änderung des punktförmigen Beugungsbildes feststellbar. Probe 2: Standardprozess, jedoch wird 5 min nach Erreichen von  $T_{reorg}$  die Substrattemperatur direkt auf Raumtemperatur abgekühlt. Beide Proben zeigen im UHV-AFM eine charakteristische QP-Morphologie und es ist kein signifikanter Unterschied der beiden Proben bezüglich QP-Dichte und mittlerer QP-Höhe feststellbar. Die QP-Morphologie lässt sich demzufolge nicht durch Absenkung der Temperatur auf die Wachstumstemperatur/Raumtemperatur in eine 2D-Oberfläche zurückführen. Reversibilität ist bei dem durch thermische Aktivierung induzierten 2D-3D-Übergang am System CdSe/ZnSe nicht beobachtbar.

Zum Abschluss der Stabilitätsuntersuchungen wird die CdSe-QP-Morphologie einer 5 stündigen Temperung bei  $T_{reorg}$  unter Se-Gegendruck ausgesetzt. Im Vergleich mit der nach dem Standardprozess hergestellten Morphologie wird lediglich eine geringfügige Abnahme der mittleren QP-Höhe beobachtet (Abb. 4.13 a, b). Es kann jedoch weder eine Veränderung der QP-Dichte, noch eine Verbreiterung der QP-Höhenverteilung nachgewiesen werden. Demzufolge lässt sich auch bei  $T_{reorg}$  ausschließen, dass die CdSe-Quantenpunkte der Ostwald-Reifung folgen. Die beobachtete Reduktion der Höhe benötigt jedoch weitere Untersuchung, sie könnte entweder durch eine Kontamination oder partielle Rückverdampfung des QP-Materials verursacht sein.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass sich nach dem 2D-3D Übergang eine QP-Morphologie bildet, die unter Labormaßstäben stabil ist. Reifungs- oder Zersetzungserscheinungen der charakteristischen QP-Morphologie (Dichte, mittlere Höhe) konnten unter keiner der untersuchten Bedingungen beobachtet werden. Diese Stabilität widerspricht den in Kap. 2.1 abgeleiteten thermodynamischen Überlegungen für einen durch Verspannung induzierten 2D-3D Phasenübergang. Eine Erklärungsmöglichkeit ist, dass die energetischen Barrieren für die Ablösung der Kantenatome bzw. Terrassenatome aus den Quantenpunkten so groß sind, dass die Quantenpunkte kinetisch stabilisiert sind (Kap. 1).

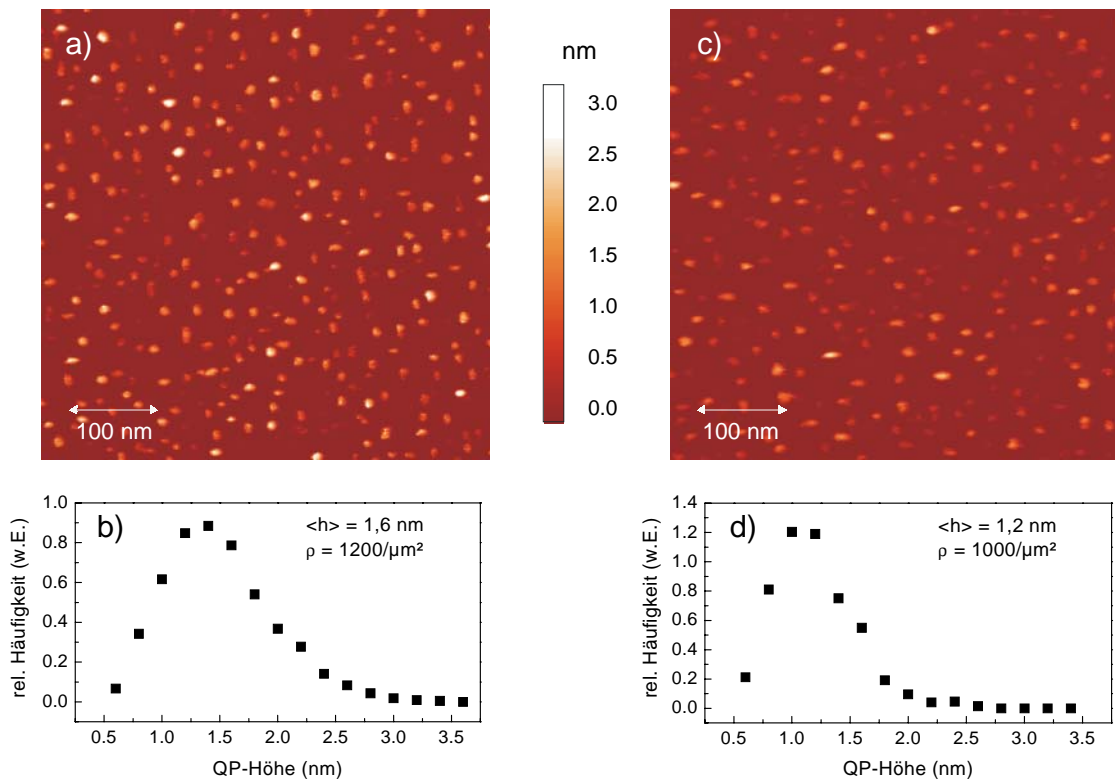


Abbildung 4.13: Stabilität bei Reorganisationstemperatur a) QP-Morphologie unmittelbar nach der thermischen Aktivierung (hintergrundkorrigiert) b) QP-Höhenverteilung aus a) c) Gleiche Probe nach 5h Temperung bei  $T_{reorg} = 310^{\circ}\text{C}$  (hintergrundkorrigiert) d) QP-Höhenverteilung aus c)



## 4.4 Bildungskinetik

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass es möglich ist, ca. 15% der obersten ML eines 3-ML-CdSe-Films (2D) durch thermische Aktivierung in ultrastabile relaxierte CdSe-Quantenpunkte (3D) zu transformieren. In diesem Kapitel sollen die Randbedingungen dieses 2D-3D-Überganges näher untersucht werden. Ziel ist es, das Verständnis der an der Reorganisation beteiligten physikalischen Prozesse zu erweitern, um eine verbesserte Kontrolle der QP-Morphologie, z. Bsp. eine Steuerung der Größenverteilung zu erreichen. In diesem Zusammenhang soll insbesondere auch der Fragestellung nachgegangen werden, ob die QP-Morphologie  $V_{QP}$  durch Thermodynamik oder Kinetik kontrolliert ist (Kap. 2.1). Für einen thermodynamischen Phasenübergang 1. Ordnung zwischen zwei Gleichgewichts-Zuständen ist das chemische Potential beider Zustände  $\mu_{2D,3D}$  als Funktion der Temperatur  $T$  und der Gitterfehlpassung  $\epsilon$  von entscheidender Bedeutung. Für einen durch die Kinetik determinierten 2D-3D-Übergang sind die Aktivierungsenergien  $E_A$  der beteiligten Platzwechsellvorgänge, die zur Verfügung stehende Zeit  $\Delta t$  und ebenfalls die Temperatur relevant. In diesem Kapitel wird die Abhängigkeit des 2D-3D-Überganges von den Parametern  $N$ ,  $\Delta t$  und  $T$  untersucht. Der Einfluss der Parameter  $E_A$  und  $\epsilon$  wird später im Zusammenhang mit der Reorganisation eines 3ML dicken (Cd,Mn)Se-Quantenfilms im folgenden Kapitel untersucht.

**Stoffmenge  $N$**  Von Rabe wurde bereits im RHEED beobachtet, dass die thermisch aktivierte Reorganisation nur in einem sehr begrenzten Intervall abgechiedener CdSe-Schichtdicken (3 - 4 ML) auftritt [59]. Bereits ab 4 ML wird im RHEED eine nachweisbare Gitterrelaxation beobachtet. Während der  $\{01\}$ - $\{00\}$  Stababstand eines 2- oder 3-ML dicken CdSe-Films nicht von dem des ZnSe-Puffers unterscheidbar ist, so ist er bei einem 4 ML dicken Film messbar verringert. Das Gitter eines 5 ML Films ist mit  $6 \pm 1\%$  Relaxation dahingegen bereits nahezu vollständig plastisch relaxiert. TEM-Untersuchungen an überwachsenen Strukturen zeigen Gitterfehlpassungsversetzungen mit einer linearen Versetzungsdichte von  $9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Die Abwesenheit von Interferenzen im XRD-Signal und eine extrem schwache PL von Schichten mit einer Dicke von  $\geq 4$  ML, liefern weitere Argumente dafür, dass oberhalb von ca. 4 ML ein Einbau von Versetzungen stattfindet [59].

Diese Resultate konnten durch die UHV-AFM-Analyse der Oberfläche von Filmen mit unterschiedlicher CdSe-Dicke (1, 2, 3, 4 ML) nach der thermischen Aktivierung bestätigt werden. Ein 1 ML oder 2-ML dicker CdSe-Film zeigt dort eine statistisch raue Oberfläche, die nicht von der des ZnSe-Puffers unterscheidbar ist. Ein 4 ML dicker Film zeigt wieder eine 3D-QP-Morphologie, die jedoch eine reduzierte QP-Dichte aufweist. Während der Film mit zunehmender Dicke plastisch relaxiert, und seine Deformationsenergie über diesen Weg partiell reduzieren kann, indem die Energiebarriere für die Bildung von Versetzungen überwunden wird, ist ein pseudomorpher 2-ML-CdSe-Film offensichtlich von sich aus stabil, d. h. er liegt unterhalb der kritischen Schichtdicke von CdSe/ZnSe. Die

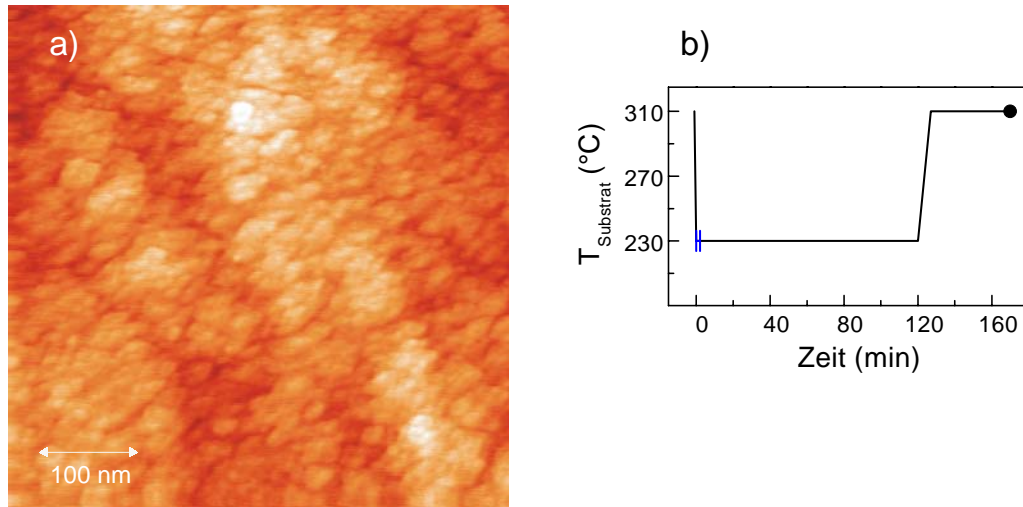


Abbildung 4.14: a) CdSe-Morphologie nach 2h Temperung bei  $T_{CdSe}$  und anschließender thermischer Aktivierung b) Prozessschema der in a) dargestellten QP-Morphologie.

Absenkung der Energie, welche durch die Benetzung der ZnSe-Oberfläche mit CdSe während des 2D-Wachstums entsteht, überwiegt bei dieser Schichtdicke offensichtlich gegenüber der akkumulierten Verspannungsenergie und stabilisiert den 2D-Film auch gegenüber einer Erhöhung von  $T_s$  auf  $T_{reorg}$ . Zwischen diesen beiden Fällen liegt der 3-ML-Film, die Energie für die Versetzungsbildung kann bei tiefen Temperaturen ebenfalls noch nicht aufgebracht werden (Kap. 4.1), der Film ist pseudomorph, jedoch im Vergleich zum 2-ML Film instabil gegenüber einer Erhöhung von  $T_s$  auf  $T_{reorg}$ .

Der 2D-3D-Übergang des CdSe/ZnSe-Systems benötigt demnach ein bestimmtes Mindestvolumen an pseudomorph verspanntem CdSe-Kristall (Deformationsenergie) damit er durch thermische Aktivierung ausgelöst werden kann. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit dem klassischen thermodynamischen Verständnis des 2D-3D-Phasenüberganges (Kap. 2.1). Die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen zur Bildungskinetik behandeln grundsätzlich die Reorganisation eines 3ML-CdSe-Films, die zu einem maximalen reorganisierten QP-Volumen führt.

**Zeit  $\Delta t$  und Temperatur  $T$**  Der thermodynamische Phasenübergang 1. Ordnung findet zwischen zwei stabilen Zuständen statt, die unter Variation einer Zustandsvariablen, z. Bsp. der Temperatur, ineinander übergeführt werden. Für den thermisch aktivierten 2D-3D-Übergang des CdSe/ZnSe ist eine Voraussetzung, die Existenz zweier stabiler Zustände, nicht gegeben, wie in diesem Abschnitt dargelegt werden soll.

Ein einfaches Experiment, die verzögert durchgeführte thermische Aktivie-

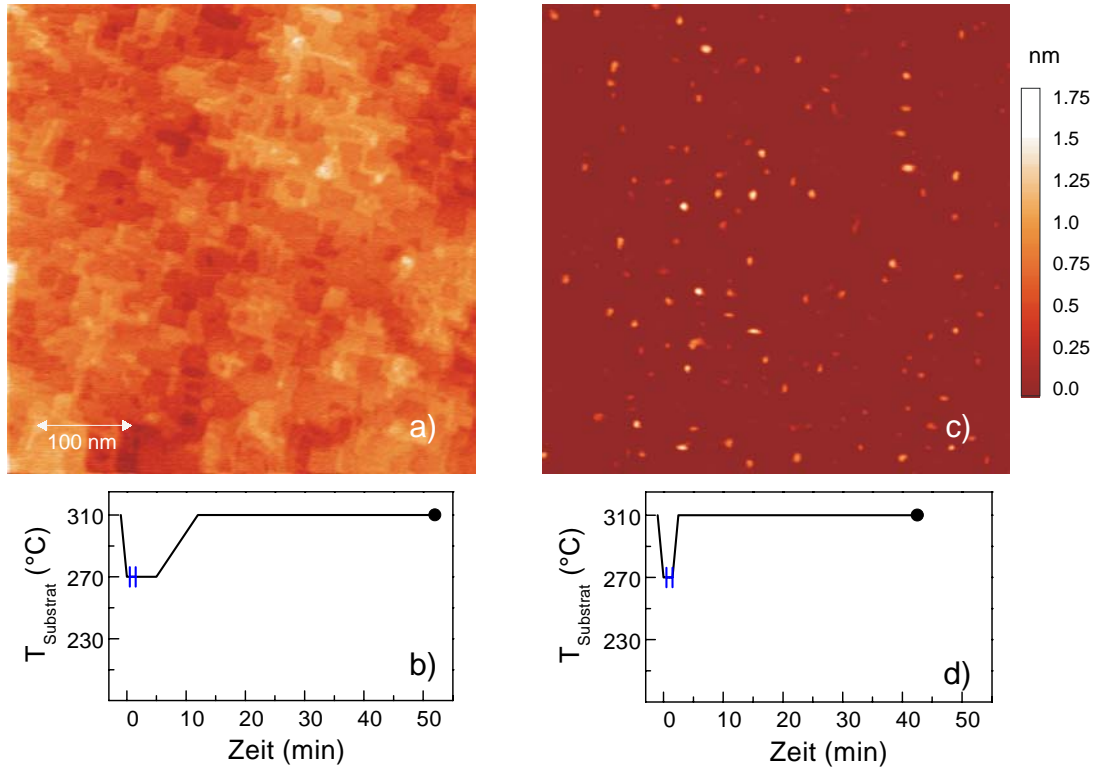


Abbildung 4.15: CdSe-Morphologie nach dem Wachstum bei erhöhter Wachstumstemperatur a) Restliche Parameter wie beim Standardprozess b) Prozessschema der in a) dargestellten QP-Morphologie c) Beschleunigte Aktivierung d) Prozessschema der in c) dargestellten QP-Morphologie

nung, beweist die Instabilität des zweidimensionalen Ausgangszustandes. Verlängert man die Wachstumspause zwischen der CdSe-Deposition und thermischer Aktivierung im Vergleich mit dem Standardprozess (Abb. 4.5) um einen Faktor 60 auf 120 min, so lässt sich die Oberfläche nicht mehr in ein QP-Ensemble umstrukturieren (Abb. 4.14). Der getemperte 3-ML-CdSe-Film besitzt eine statistisch raue Oberfläche, und lässt sich nicht von einem 3-ML-CdSe-Film unmittelbar nach dem Wachstum unterscheiden. Dies deutet darauf hin, dass nach dem Wachstum ein Prozess einsetzt, der den CdSe-Film gegen eine thermische Aktivierung stabilisiert.

Diese Befunde werden durch zwei weitere Experimente unterstützt. Erhöht man die Wachstumstemperatur  $T_s = 230^\circ\text{C}$  um 40K auf  $T_s = 270^\circ\text{C}$  so lassen sich im RHEED noch Oszillationen beobachten, und ein CdSe-Film von 3 ML Dicke reproduzierbar 2D abscheiden (Kap. 4.1). Führt man bei einem solchen Film unter Beibehaltung aller übrigen Parameter des Standardprozesses (Abb. 4.15 a) eine thermische Aktivierung durch, sind im UHV-AFM jedoch, wie im oben erläuterten Experiment, keine Anzeichen einer Reorganisation beobachtbar. Die außerordentliche Qualität der verwendeten AFM-Spitze gibt darüberhinaus

Einblick in die atomare Terrassenstruktur der 2D-Oberfläche. Sie ist durch Stufenkanten entlang [100] und [010] geprägt. Es werden überwiegend Stufen beobachtet, die die Höhe einer ML besitzen und eine mittlere Terrassenbreite von ca. 20 nm aufweisen. In einem weiteren Experiment wird nun zusätzlich zur Erhöhung von  $T_{CdSe}$  eine beschleunigte Aktivierung durchgeführt. Die Wachstumspause vor der thermischen Aktivierung wird gegenüber dem Standardprozess von 300 auf 1s verkürzt, und die Steilheit der Temperaturrampe um den Faktor 6 erhöht (Abb. 4.15 b). Diese beschleunigte Aktivierung hat zur Folge, dass sich der Film wieder in eine QP-Morphologie überführen lässt. Die mittlere Höhe und Dichte des erhaltenen QP-Ensembles ist jedoch gegenüber der mit dem Standardprozess erzeugten Grundgesamtheit reduziert. Dieses Experiment beweist, dass der bei  $T_s = 270^\circ\text{C}$  gewachsene CdSe-Film nicht prinzipiell von dem bei  $T_s = 230^\circ\text{C}$  gewachsenen Film verschieden, sondern ebenfalls reorganisierbar ist. Die Experimente zeigen, dass nach dem Wachstum ein Prozess einsetzt, dessen Aktivität mit Erhöhung der Temperatur beschleunigt wird und der die 2D-Oberfläche stabilisiert. Wird die thermische Aktivierung nach dem Wachstum bei erhöhter Temperatur beschleunigt ausgeführt, kann dieser Prozess von der QP-Bildung ‘überholt’ werden, und eine partielle Reorganisation ist möglich. Die QP-Bildung erfolgt demzufolge aus einem zeitlich instabilen Ausgangszustand (Precursor) heraus. Der Prozess soll im Folgenden zunächst als ‘Konkurrenzprozess’ der QP-Bildung bezeichnet werden.

**Konkurrenzprozess** Der im vorigen Abschnitt beobachtete Konkurrenzprozess besitzt offensichtlich fundamentale Bedeutung innerhalb der thermischen Aktivierung. Um diesen Prozess aufzudecken, wurde das RHEED-Beugungsbild im [110] Azimuth innerhalb einer Wachstumspause analysiert (Bragg-Beugungsbedingung des ZnSe:  $1,6^\circ$ ) und die Reflexprofile entlang des  $\{00\}$  Stabes unmittelbar nach Abschluss des CdSe-Wachstums 120 Minuten lang aufgezeichnet. In Abb. 4.16 sind die Änderungen der Position des Intensitätsmaximums relativ zu der Position des relaxierten ZnSe für zwei unterschiedliche Wachstumstemperaturen  $T_s = 270^\circ\text{C}$  (Probe 1) bzw.  $T_s = 230^\circ\text{C}$  (Probe 2) als Funktion der Temperungszeit aufgetragen. Ausgehend von der Position des pseudomorphen biaxial kompressiv verspannten CdSe (Kap. 4.2) wird bei beiden Temperaturen eine Verschiebung des Intensitätsmaximums in Richtung größerer Ausfallwinkel festgestellt. Diese Verschiebung wird mit zunehmender Temperatur (Probe 1) beschleunigt, erreicht jedoch auch nach 120 Minuten bei beiden Temperaturen nicht die 3D-Marke der reorganisierten Oberfläche. Bei Probe 1 liegt die Endposition sehr nahe bei der ZnSe-Marke (Abb. 4.16 a). Aus einem exponentiellen Fit der in Abb. 4.16 dargestellten Proben ergibt sich, dass die Temperaturerhöhung um 40K den Prozess um eine Größenordnung beschleunigt. Aus den exponentiellen Zeitkonstanten kann eine thermische Aktivierungsbarriere von ca.  $E_A = (1,5 \pm 0,3)$  eV abgeleitet werden, die im Bereich der atomaren Platzwechselvorgänge auf der Oberfläche bzw. der Interdiffusion von Cd im ZnSe [94] liegt. Begleitet wird die Verschiebung des Ausfallwinkels bei beiden Proben von einer Reduktion der Halbwertsbreite des Reflexprofils und einer Zunahme des Bildkontrastes (Inten-

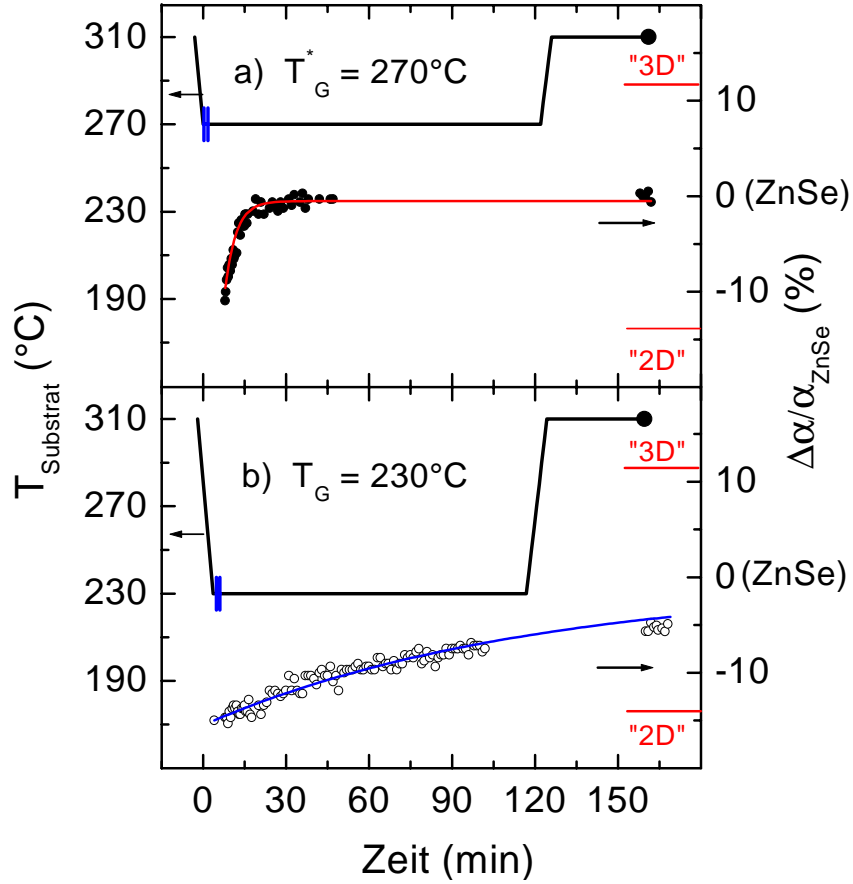


Abbildung 4.16: Position des RHEED-Intensitätsmaximums einer 3ML-CdSe-Schicht während der Temperung bei a)  $T_s = 270^\circ\text{C}$  b)  $T_s = 230^\circ\text{C}$

sität des  $\{00\}$  Stabes relativ zum diffusen Hintergrund). Das Beugungsbild behält auch während der im Anschluss durchgeführten thermischen Aktivierung bei beiden Proben seinen streifenförmigen (2D)-Charakter. Eine detaillierte Diskussion dieser Beobachtungen erfolgt nach der Erläuterung weiterer Messresultate.

Eine Analyse der  $\{00\}$ - $\{01\}$  RHEED-Stababstände ergibt, dass beide Proben nach Abschluss der Wachstumspause unveränderte laterale Gitterkonstanten aufweisen. Die Proben sind also nicht oder nur sehr gering lateral plastisch/elastisch relaxiert ( $\leq 1\%$ ). Nach der Temperung wurden die Proben mit ZnSe abgedeckt und in der PL in UV-Anregung untersucht. Sie zeigen dort beide eine vergleichbare effiziente Lumineszenz, deren spektrale Lage nicht von der eines unmittelbar nach dem Wachstum abgedeckten 3ML-CdSe-QG unterscheidbar ist. Probe 2 ( $T_s = 230^\circ\text{C}$ ) wurde nach dem Überwachen darüberhinaus im TEM untersucht, und mit einer analogen QG-Struktur verglichen, die unmittelbar nach dem Wachstum abgedeckt wurde. In Abb. 4.10 a, b ist die mittels CELFA berechnete Verteilung der Cd-Konzentration im Querschnitt der Proben dargestellt (Kap. 4.2). Der getemperte Film besitzt im Vergleich (Kap. 4.2) deutlich vergrößerte laterale Bereiche erhöhter Cd-Konzentration, die sich über ca. 20 bis 30 nm



erstrecken. In der Mitte der Abb. 4.10 b lässt sich eine Stufenkante (1 ML) nachweisen. Sie unterstreicht, dass die Bereiche erhöhter Cd-Konzentration, wie bereits für das Wachstum bei  $T_s = 230^\circ\text{C}$ , 2D-Inseln zuzuordnen sind (Kap. 4.2), deren laterale Abmessungen während der Wachstumspause offenbar anwachsen. Die Schichtdicke (FWHM) der beiden im TEM untersuchten (Cd,Zn)Se-QG ist dabei nicht signifikant verschieden (Abb. 4.10).

Die RHEED-Beobachtungen (Abb. 4.16) sollen nun diskutiert werden. Es lassen sich 3 mögliche Erklärungen für die Verschiebung des Ausfallswinkels angeben, die auf der Basis der experimentellen Befunde aus AFM/RHEED/PL/TEM im Ausschlussverfahren reduziert werden können:

#### 1. Abnahme der vertikalen Gitterkonstante :

Der Zusammenhang zwischen Beugungswinkel und vertikaler Gitterkonstante ist grundlegend und wird durch Gl. 7 beschrieben (Kap. 3.2). In Korrelation mit den Ergebnissen, die bei der Variation der CdSe-Schichtdicke gewonnen wurden, lässt sich erklären, dass unterhalb einer kritischen Deformation *keine* Reorganisation mehr auftritt. Es existieren 3 physikalische Mechanismen, die eine Abnahme der mittleren vertikalen Gitterkonstante innerhalb des RHEED Wechselwirkungsvolumens zur Folge haben. Diese Prozesse sollen im Folgenden benannt und ausgeschlossen werden:

#### Interdiffusion

(1) Das Cd-Konzentrationsprofil, welches die RHEED Daten der Probe 2 durch Interdiffusion erklärt (ca. 50% Zn in der obersten ML), ist nicht mit den im TEM ermittelten Querschnittsprofilen der Cd-Konzentration vereinbar.

(2) Die Endposition des Intensitätsmaximums bei Probe 1 erfordert, dass die oberste ML zu über 90% aus ZnSe besteht (Abb. 4.16). Die für eine derartige Durchmischung nach 120 min bei  $T_s = 270^\circ\text{C}$  erforderliche Diffusionskonstante  $D$  (Kap. 2.1) liegt zwei Größenordnungen oberhalb den Literaturwerten [94].<sup>4</sup> Ob die Verspannung eine derartige Vergrößerung der Interdiffusion bewirken kann ist bislang ungeklärt. Gillin vergleicht die Deformationsenergie pro Atom im System (In,Ga)As/GaAs  $E_{Def} = 2,5$  meV ( $\epsilon = 0,01$ ) mit der Aktivierungsenergie für einen atomaren Platzwechselvorgang  $E_A = 3,7$  eV und folgert, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Platzwechselvorgang nur geringfügig beeinflusst wird [97]. Diese Abschätzung liefert im CdSe eine atomare Verspannungsenergie von ca. 5 meV (elastische Konstanten) gegenüber 1,7 eV Aktivierungsenergie [94] und hat somit ebenfalls einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Diffusionskonstante (Kap. 1). Am System Si/Ge wird jedoch auch ein exponentieller Anstieg der Interdiffusion von Ge in Si als Funktion der kompressiven Verspannung berichtet

---

<sup>4</sup> Es wird vereinfachend angenommen, dass die vertikale Gitterkonstante der 1. ML das RHEED-Beugungsbild determiniert [95]. Aus der Cd-Konzentration, die in der obersten ML erforderlich ist um die RHEED Daten zu erklären, wird die Diffusionskonstante  $D$  abgeschätzt (Aktivierungsenergie  $E_D = 1,7$  eV [94]; 3ML-CdSe auf unendlich ausgedehntem ZnSe,  $270^\circ\text{C}$ ; klassische Diffusion; Gemäß [96] ist der Ansatz klassischer Diffusion für QG-Dicken  $\geq 3$  ML gerechtfertigt).

[98]. Die erhöhte Anzahl von Fehlstellen und Zwischengitteratomen im verspannten Film und ein daraus resultierender Anstieg störsstelleninduzierter Diffusion wird dort als indirekter verspannungsabhängiger Mechanismus zur Erklärung angeführt ( $D_0 = D_0(n_{Stör})$ ). Aufgrund der geringen Defektdichte, die aus den TEM-Messungen ersichtlich ist, erscheint dieser Mechanismus als Erklärung jedoch unwahrscheinlich.

(3) Das TEM-Konzentrationsprofil von Probe 2 ist nicht signifikant verbreitert gegenüber dem ungetemperten QG.

#### *Plastische Relaxation*

(1) Die Endposition des Intensitätsmaximums bei Probe 1 ist nicht durch Reflexionsbeugung am reinen CdSe erklärbar. Relaxiertes kubisches CdSe besitzt immer noch eine ca. 7% größere vertikale Gitterkonstante als ZnSe.

(2) Die laterale Gitterkonstante ist unverändert.

(3) Die PL-Effizienz ist deutlich größer als bei einem plastisch relaxierten CdSe-Film (5 ML).

(4) Im TEM sind keine zusätzlichen Defekte nach der Wachstumspause zu beobachten.

#### *Desorption*

(1) Die im TEM ermittelten Schichtdicken sind vor/nach der Temperung unverändert (Probe 2).

(2) Die PL-Eigenschaften beider Proben sind identisch mit denen eines 3-ML-CdSe-QG.

#### *2. Kontamination der CdSe-Oberfläche:*

Die Auswirkungen einer Kontamination auf das RHEED-Beugungsbild sind material-/ mengenspezifisch und nicht vorhersagbar. Es gibt 3 experimentelle Befunde, die gegen eine Kontamination sprechen.

(1) In RHEED und AFM wurde eine thermische Beschleunigung des Konkurrenzprozesses festgestellt.

(2) Die PL-Eigenschaften sind identisch mit denen eines 3ML-CdSe-QG. (Eine thermisch aktivierte Reaktion mit dem Restgas (z.Bsp. CO) lässt sich daher ebenfalls ausschließen.)

(3) Im TEM sind keine zusätzlichen Versetzungen nach der Wachstumspause zu beobachten.

#### *3. Glättung der CdSe-Oberfläche auf atomarer Skala:*

Der Einfluss atomarer Rauigkeit auf die RHEED-Beugung ist in der kinematischen Theorie nicht berücksichtigt. Es liegen zwei Befunde vor, die für eine Glättung sprechen.

(1) Die TEM-Untersuchungen deuten auf eine laterale Vergrößerung beobachteter 2D-Inseln hin.

(2) Die RHEED-Untersuchungen zeigen, dass die atomare Ordnung an der Ober-



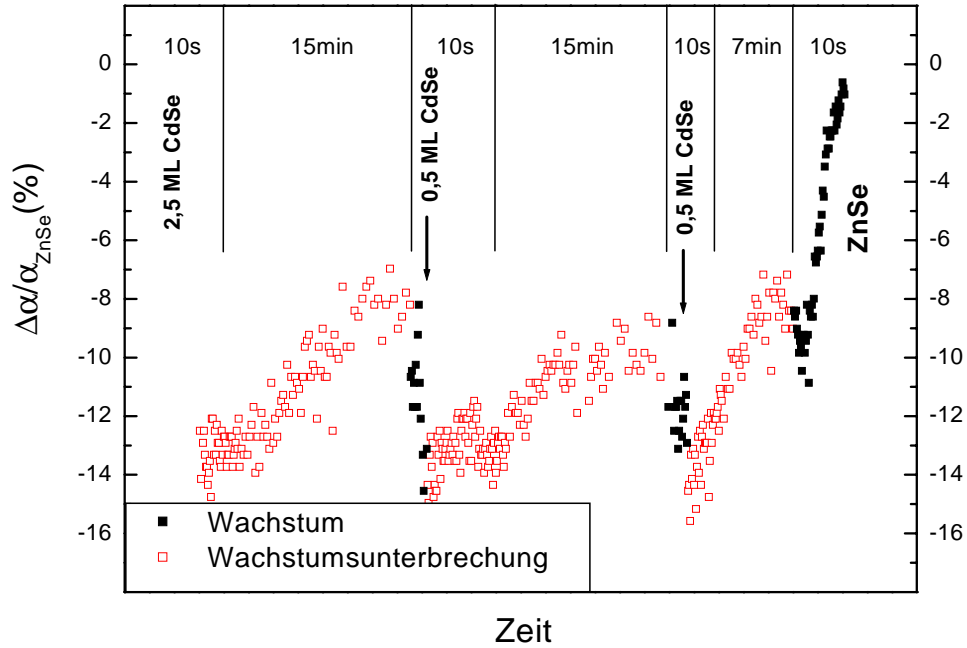


Abbildung 4.17: Variation des RHEED Ausfallswinkels unter Abscheidung von Sub-ML-CdSe.

fläche zunimmt (Verbesserung des Bildkontrastes, Abnahme der Halbwertsbreite des Reflexprofils).

Die obige Diskussion zeigt, dass sowohl die Abnahme der vertikalen Gitterkonstante als auch eine Kontamination der Oberfläche als Ursache der beobachteten Verschiebung des RHEED-Ausfallswinkels ausgeschlossen werden können. Es liegen jedoch experimentelle Befunde vor, die einen Glättungsprozess auf atomarer Skala als Erklärung unterstützen. Diese Annahme und deren Konsequenzen für den QP-Bildungsprozess sollen im Folgenden diskutiert werden.

**Glättung der CdSe-Oberfläche** Zur Überprüfung der Annahme, dass eine Reduktion der atomaren Rauigkeit der CdSe-Oberfläche Ursache der beobachteten Verschiebung des RHEED-Ausfallswinkels ist, wurde die Rauigkeit der CdSe-Oberfläche durch die Deposition von CdSe-Sub-ML-Bedeckungen gezielt aufgeraut und die Auswirkungen auf das RHEED-Beugungsbild studiert. In Abb. 4.17 ist die Position des Intensitätsmaximums auf dem  $\{00\}$  Stab relativ zum ZnSe-Reflex ( $[110]$  Azimuth, Einfallswinkel =  $1,6^\circ$ ) während des CdSe-Sub-ML-Wachstums und den darauffolgenden Wachstumspausen ( $T_s = 230^\circ$ ) dargestellt. Zu Beginn wurde ein 2,5-ML-CdSe-Film abgeschieden, und anschließend 15 Minuten getempert. Die bereits erläuterte Verschiebung zu größeren Ausfallswinkeln wird beobachtet. Im Anschluss an die Wachstumspause wurde der Cd-Shutter erneut für eine Sekunde geöffnet, und ca. eine halbe ML CdSe abgeschieden. Bereits während der Öffnung des Shutters verschiebt sich die Position des Intensitäts-

maximus wieder in Richtung des Ausgangswertes. In einem weiteren Zyklus aus Deposition und anschließender Wachstumspause kann dieser Effekt wiederholt werden. Anschließend wird der Film mit ZnSe abgedeckt und die Position erreicht bereits nach dem Wachstum weniger ML die ZnSe-Marke. Dieses Experiment unterstützt die Annahme, dass der RHEED-Beugungswinkel mit der atomaren Rauigkeit auf der Oberfläche korreliert ist. Da Interdiffusion als Konkurrenzprozess ausgeschlossen werden kann, lässt sich die im RHEED beobachtete Rückverschiebung des Ausfallswinkels mit Einsatz der CdSe-Sub-ML-Bedeckung einer Zunahme der atomaren Rauigkeit auf der Oberfläche zuordnen. Der Konkurrenzprozess ist dieser Interpretation zufolge eine unmittelbar nach Abschluss des Wachstums einsetzende Glättung der atomar rauen Oberfläche. Diese Glättung bewirkt eine Reduktion der atomaren Rauigkeit und führt zur Bildung lateral ausgedehnter 2D-Inseln. Nach einer atomaren Aufrauung der geglätteten Oberfläche durch Abscheidung von CdSe-Sub-ML-Bedeckungen setzt der Glättungsprozess von neuem ein. Die im RHEED beobachtete Verbesserung des Bildkontrastes, sowie die Abnahme der Halbwertsbreite entlang des  $\{00\}$  Stabes lassen sich der Zunahme lateraler Kohärenz an der Oberfläche zuordnen.

Die beobachtete Verschiebung des RHEED-Ausfallswinkels (Abb. 4.16) wird als Übergang einer atomar rauen Oberfläche zu einer atomar glatten Oberfläche interpretiert. Die atomar glatte Oberfläche zeichnet sich durch die Existenz von lateral ausgedehnten 2D-Inseln aus, wie sie in Abb. 4.15 erkennbar sind.

**Modell** Auf der Basis der bisherigen Untersuchungen lassen sich die Prozesse auf der Oberfläche während einer Wachstumspause und während der thermischen Aktivierung in einem einfachen kinetischen Modell beschreiben.

Unmittelbar nach der Deposition befindet sich die Oberfläche in einem Nichtgleichgewichtszustand. Sie ist atomar rau (Abb. 4.18 a) und es existieren mobile Adatome, einfach gebundene Kantenatome sowie bereits einige kleine 2D-Inseln. Die mobilen Atome beginnen nun mit der Diffusion zu energetisch günstigeren Plätzen (Abb. 4.18 b). Dies sind zunächst Stufen, später nach der Diffusion entlang der Stufenkante dann die Halbkristalllage (HKL) (Kap. 1). Auf der Oberfläche bilden sich lateral ausgedehnte 2D-Inseln, mit glatten Kanten. Ist ein Atom in die Halbkristalllage oder bereits in eine Stufe eingebaut, so ist eine erneute Ablösung unwahrscheinlich, und das Atom ist stabil (Abb. 4.18 c). Die Glättung bewirkt somit eine Stabilisierung des 2D-Zustandes. Die lateral ausgedehnten Inseln bilden einen (zumindest) lokalen Gleichgewichtszustand. Wird mit einer derart stabilisierten Oberfläche die thermische Aktivierung entsprechend dem Standardprozess durchgeführt, findet keine Reorganisation mehr statt, da die stabilen Atome auch gegenüber der Temperaturerhöhung stabil bleiben. Die Anzahl der unmittelbar nach dem Wachstum existierenden mobilen Adatome determiniert das Materialreservoir für eine mögliche Umstrukturierung der Oberfläche. Wird jedoch unmittelbar nach dem Wachstum die Temperatur auf  $T_{reorg}$  erhöht, so führt dies zu einer Vergrößerung des Verhältnisses der Sprungwahrscheinlichkeiten  $R_{\uparrow}/R_{\downarrow}$  und ein zunehmender Teil der mobilen Adatome kann auf die Stufen heraufspringen (Abb. 4.18 d). Die Erhöhung von  $R_{\uparrow}/R_{\downarrow}$  mit der

## 2D Insel nach Abschluss des Wachstums

Existenz :

Mobiler Adatome

Einfach gebundener Kantenatome

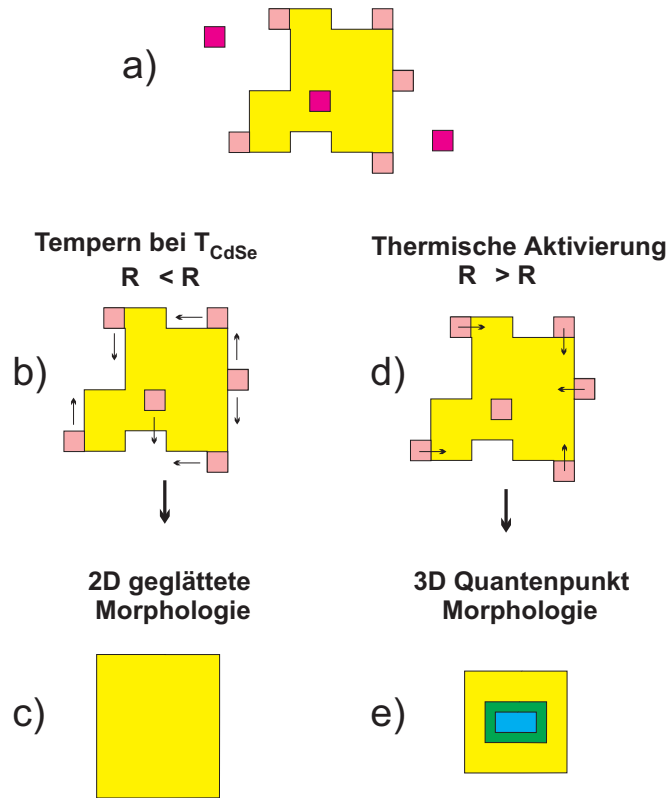


Abbildung 4.18: Modell der Wechselwirkung zwischen Glättung und QP-Bildung

thermischen Aktivierung ergibt sich notwendigerweise, da der 2D-3D-Übergang in einer Wachstumspause stattfindet, und nur die bereits abgeschiedenen mobilen Adatome für eine Quantenpunktbildung verfügbar sind (Kap. 1). Die 3D-Insel bildet einen weiteren (zumindest) lokalen Gleichgewichtszustand. Die auf eine Stufe heraufgesprungenen Atome suchen sich energetisch günstige Positionen und maximieren die Anzahl ihrer abgesättigten Bindungen, bis ein Teil der mobilen Adatome in 3D-Inseln angeordnet ist (Abb. 4.18 e). Diese neu gebildeten 3D-Inseln sind stabil gegen eine Herauslösung ihrer Atome, so dass die 3D-QP-Morphologie stabil gegen Reifung ist und keine Reversibilität beobachtbar ist. Alle Quantenpunkte sind, im Gegensatz zur Ostwald-Reifung, innerhalb von Labormaßstäben gleichermassen stabil, unabhängig von ihrer relativen Größe. Das QP-Volumen  $V_{QP}$  ist durch die Anzahl der unmittelbar nach dem Wachstum existierenden mobilen Adatome bestimmt. Sind die Atome an stabilen Plätzen an der Oberfläche/ in den Quantenpunkten eingebaut, findet kein Austausch zwischen den Quantenpunkten mehr statt. Eine energetische Barriere zwischen den

beiden lokalen Gleichgewichtszuständen 2D und 3D verhindert, dass innerhalb von Labormaßstäben ein Austausch/Transport von Atomen beobachtet werden kann.

Startet das Wachstum bei  $T_{reorg}$ , so bewirkt der Anstieg von  $R_{\uparrow}/R_{\downarrow}$  eine Aufrauung der Oberfläche während des Wachstums. Diese führt nun jedoch zu einem Einbau von Versetzungen und bewirkt daher ein partielle plastische Relaxation des Films (Kap. 4.1). Die Deformationsenergie, als eine notwendige Voraussetzung der QP-Bildung entfällt. Es ist demzufolge nicht möglich eine QP-Morphologie durch Wachstum eines 3-ML-CdSe-Filmes bei  $T_{reorg}$  herzustellen.

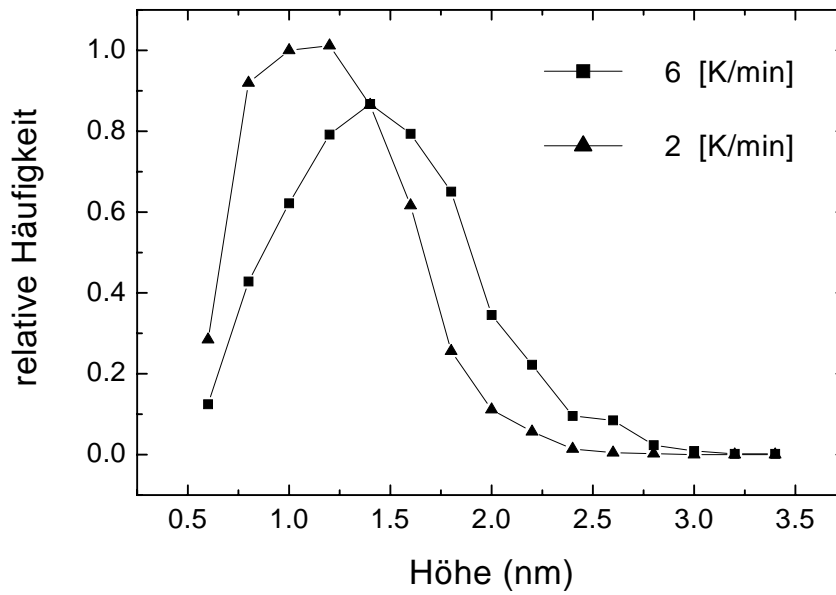


Abbildung 4.19: Skalierungsfunktion von CdSe-QP-Ensembles mit unterschiedlichen Zeitkonstanten der thermischen Aktivierung

Das Verständnis der Bildungskinetik lässt sich gezielt einsetzen um die QP-Morphologie zu kontrollieren und in diesem Zusammenhang das obige Modell zu überprüfen. Reduziert man die Steilheit der Temperaturrampe, im Vergleich zum Standardprozess um einen Faktor 3, so überlagert sich der Anstieg von  $R_{\uparrow}/R_{\downarrow}$  mit der Glättung. Die Anzahl der mobilen und für einen Aufwärtssprung verfügbaren Adatome wird dadurch gegenüber dem Standardprozess reduziert und das reorganisierte QP Volumen  $V_{QP}$  verringert. Dieser Effekt lässt sich im Experiment nachweisen und hat eine Reduktion der mittleren QP-Höhe von  $(1,6 \pm 0,1)$  nm auf  $(1,2 \pm 0,3)$  nm zur Folge (Abb. 4.19). Dieses Experiment bestätigt zudem, dass der 2D-3D Übergang bei identischem CdSe-Ausgangsvolumen (3ML), und festen Ausgangs- ( $T_{CdSe}$ ) und Endtemperaturen ( $T_{reorg}$ ) der thermischen Aktivierung vom gewählten Pfad, d. h. dem Temperatur/Zeit ( $\Delta t$ ) Regime abhängig

ist.

Innerhalb der Untersuchungen zur Bildungskinetik des 2D-3D-Übergangs konnte in diesem Kapitel nachgewiesen werden, dass die QP-Morphologie (das QP-Volumen) kinetisch determiniert ist, wenngleich die Deformationsenergie eine notwendige Voraussetzung für die QP-Bildung darstellt.

Es wurde gezeigt, dass der 2D-3D-Übergang von einem zeitlich instabilen Precursorzustand abhängt. Unmittelbar nach dem Wachstum setzt ein mit der Quantenpunktbildung konkurrierender Prozess ein, der das für eine Reorganisation verfügbare CdSe-Volumen reduziert, und die 2D-Oberfläche stabilisiert. Die Abnahme der vertikalen Gitterkonstante, sowie eine Kontamination der Oberfläche konnten anhand experimenteller Befunde für diesen Konkurrenzprozess ausgeschlossen werden. In diesem Zusammenhang wurde die Glättung der Oberfläche auf atomarer Ebene diskutiert, die die Ausbildung von lateral ausgedehnten 2D-Inseln zur Folge hat. Es wurde festgestellt, dass sowohl die 2D-CdSe-Morphologie als auch die 3D-CdSe-QP-Morphologie, abhängig von ihrer Vorgeschichte, bei  $T_{CdSe}$  sowie bei  $T_{reorg}$  innerhalb von Labormaßstäben stabil sein können. Ein einfaches Modell wurde vorgestellt, welches die QP-Bildung als Superposition der Glättung und dem Verhältnis der Sprungwahrscheinlichkeiten  $R_{\uparrow}/R_{\downarrow}$  beschreibt.

# Kapitel 5

## Bildung von (Cd,Mn)Se-Quantenpunkten

Die Untersuchung der optischen und morphologischen Eigenschaften semimagnetischer II-VI Quantenpunktstrukturen findet derzeit zunehmendes Interesse (Kap. 2.3). In diesem Kapitel werden die MBE-Wachstumsuntersuchungen zur Bildung semimagnetischer (Cd,Mn)Se-Quantenpunkte vorgestellt. Die in Kap. 4.2 für die Herstellung der CdSe-Quantenpunkte eingeführte Methode der thermischen Aktivierung wird beibehalten und durch den Einbau des isoelektronischen Ions  $\text{Mn}^{2+}$  erweitert. Im letzten Abschnitt sollen erste optische Experimente an (Cd,Mn)Se-Quantengraben- und Quantenpunkt-Strukturen vorgestellt werden.

### 5.1 Heteroepitaxie von (Cd,Mn)Se/ZnSe

Das MBE-Wachstum von semimagnetischen ternären und quaternären Quantengraben (QG)-Strukturen am Materialsystem (Zn,Cd,Mn,Mg)Se wurde bereits in den Dissertationen von Hoffmann und Rabe untersucht [64], [59]. Diese Arbeiten dienten als Grundlage für die hier vorgestellten Experimente zum Mischkristallwachstum von (Cd,Mn)Se.

MnSe tritt im Gleichgewichtszustand in der Steinsalzstruktur auf. In der MBE ist es jedoch grundsätzlich möglich, Strukturen herzustellen, die sich nicht in ihrem thermodynamischen Gleichgewicht befinden (Kap. 3.1). So kann beim Wachstum von (Zn,Mn)Se die Bildung von Mischphasen unterhalb einer bestimmten Mn-Konzentration und Schichtdicke vermieden werden [64] und die Erzeugung metastabiler Mischkristalle in Zinkblendestruktur ist möglich. Für optische Untersuchungen sind Mn-Konzentrationen unterhalb ca. 20% von Interesse, für die noch keine merkliche Reduktion des Confinements in den Quantenstrukturen zu erwarten ist <sup>1</sup>. In Abb. 5.1 ist die Gitterfehlanpassung  $\epsilon$  von (Cd,Mn)Se in diesem Konzentrationsintervall auf relaxierten sowie pseudomorphem ZnSe-Puffer dargestellt. Da die kubische Gitterkonstante vom MnSe zwischen der von CdSe und ZnSe liegt, nimmt  $\epsilon$  mit zunehmendem Mn-Einbau ab

---

<sup>1</sup> Bei 10K:  $E_g((\text{Cd}, \text{Mn})\text{Se} : x = 0, 2) \approx 2,1 \text{ eV}$  [55] gegenüber  $E_g(\text{ZnSe}) \approx 2,8 \text{ eV}$  [70]

( $a = 0,59346$  nm [64]). Interessant im Hinblick auf eine Untersuchung der physikalischen Mechanismen des 2D-3D-Überganges ist der Einbau von rund 10% Mn in das auf pseudomorphem ZnSe-Puffer gewachsene CdSe. Bei dieser Konzentration entsteht dort die gleiche Verspannungssituation  $\epsilon$  wie bei reinem CdSe auf relaxiertem ZnSe-Puffer (Abb. 5.1). Dies bietet die Möglichkeit den Einfluss der Verspannung von der Wirkung des Mn auf die Oberflächenkinetik zu separieren. Der Einbau von ca. 10% Mn in das pseudomorphe CdSe-Gitter ist dabei von einer Reduktion der Deformationsenergie um ca. 8% begleitet.

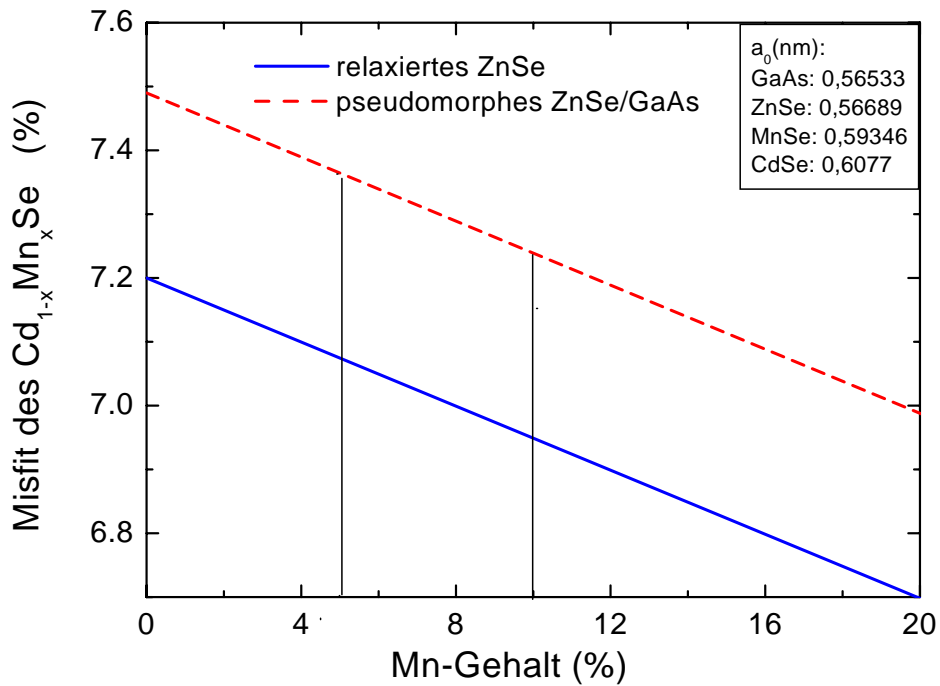


Abbildung 5.1: Gitterfehlانpassung von (Cd,Mn)Se-Schichten auf relaxiert/pseudomorphen ZnSe-Puffer.

In einer ersten Serie wird das Wachstum eines 3-ML-(Cd,Mn)Se-Films untersucht. Das Wachstum erfolgte bei der für das CdSe optimierten Temperatur  $T_s = 230^\circ\text{C}$ . Analog zum CdSe zeichnet sich das (Cd,Mn)Se-Wachstum durch das Auftreten ausgeprägter Oszillationen aus, die es ermöglichen, die Schichtdicke mit dem PLE-Modus zu kontrollieren. Die Oszillationen werden mit Erhöhung der Mn-Konzentration (oberhalb 20%) zunehmend gedämpft. Diese Beobachtung deutet ein raueres Wachstum mit zunehmender Mn-Konzentration an. Die Bestimmung des Mn-Gehaltes  $x$  in einem 3ML (Cd,Mn)Se-Quantengraben stellt ein messtechnisches Problem dar. An einem (Zn,Mn)Se-Quantengraben erfolgt die Bestimmung des Mn-Gehaltes üblicherweise an einer relaxierten (Zn,Mn)Se-Eichprobe. An dieser Struktur lässt sich durch Röntgendiffraktometrie (XRD) die Gitterkonstante ermitteln und daraus der  $x$ -Wert durch Interpolation abschätzen



[81]. Das 2D Wachstum eines kubischen relaxierten (Cd,Mn)Se-Kristalls als Eichprobe ist jedoch nicht möglich, da der Kristall aufgrund des hohen Misfits nach wenigen Monolagen plastisch relaxiert, und der Kristall infolgedessen stark gestört (3D) weiterwächst.

Zur Ermittlung des Mn-Gehaltes im 2D-(Cd,Mn)Se-Film wird daher zunächst die Annahme getroffen, dass sich das Mn in ähnlicher Weise in das CdSe-Gitter einbaut wie in das ZnSe. Diese Annahme wird durch die beobachtete konzentrationsabhängige Änderung der RHEED-Oszillationsrate  $R_{(Cd,Mn)Se}$  während des (Cd,Mn)Se-Wachstums bestätigt. Die RHEED-Oszillationsrate eines Selenid-Mischkristalls  $R_{MK}$  nimmt im allgemeinen aufgrund des zusätzlichen Kationangebotes gegenüber dem binären Kristall  $R_{Binär}$  zu, da ein Anionüberangebot (Se-Überschuss) an der Oberfläche vorliegt.

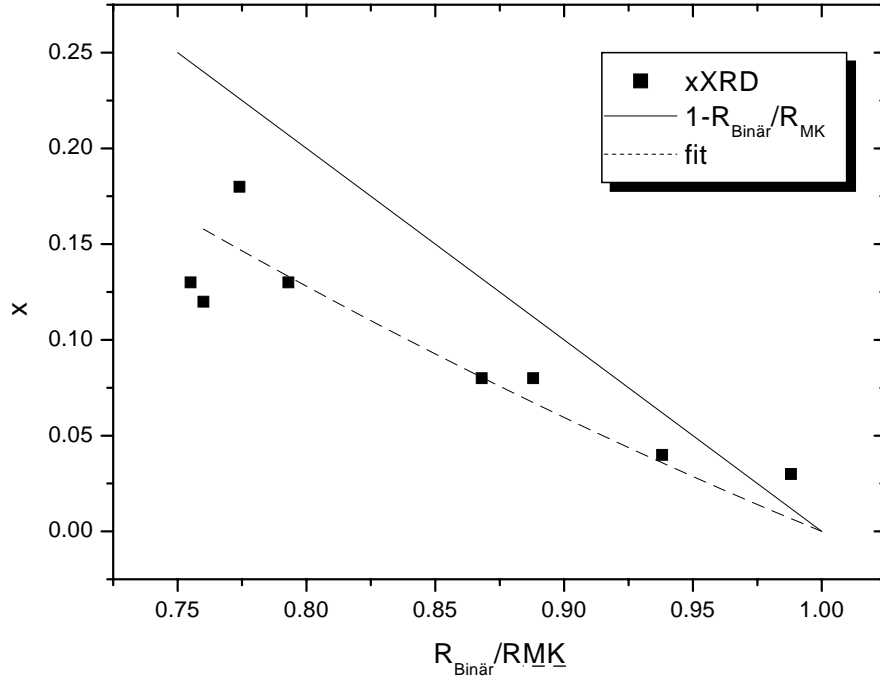


Abbildung 5.2: Bestimmung des Mn-Gehaltes in relaxierten (Zn,Mn)Se-Schichten. Mn-Gehalt (XRD) als Funktion der RHEED-Oszillationsraten  $R_{ZnSe}/R_{(Zn,Mn)Se}$

Die Änderung der RHEED-Oszillationsrate weicht für das (Zn,Mn)Se-Wachstum von der linearen Beziehung  $x = 1 - (R_{Binär}/R_{MK})$  ab (Abb. 5.2), das Verhalten lässt sich jedoch empirisch durch ein Polynom 2. Ordnung beschreiben [64]:

$$x = 1 - (k + 1) \cdot R_{Binär}/R_{MK} + k \cdot (R_{Binär}/R_{MK})^2 \quad (5.1)$$

Die materialabhängige Konstante  $k_{ZnSe} = 0,45$  ist positiv, die Wachstums-

geschwindigkeit des ZnSe nimmt mit zunehmenden Mn-Angebot quadratisch zu. Diese beschleunigte Einbaukinetik wird einer vergrößerten Rauigkeit der Oberfläche des Mischkristalls während des Wachstums zugeordnet [64].  $k$  ist jedoch von vielen Faktoren abhängig, und die alleinige Kenntnis der RHEED-Oszillationsraten reicht nicht aus, um  $x$  präzise bestimmen zu können. Der Vergleich der  $x$  Werte, die nach Gl. 16 aus den Oszillationsraten von (Cd,Mn)Se und (Zn,Mn)Se bei identischem Partialdruckverhältnis abgeleitet werden, ermöglicht jedoch einen Rückschluss auf die Einbaukinetik des Mn in den jeweiligen Kristall (Abb. 5.3).

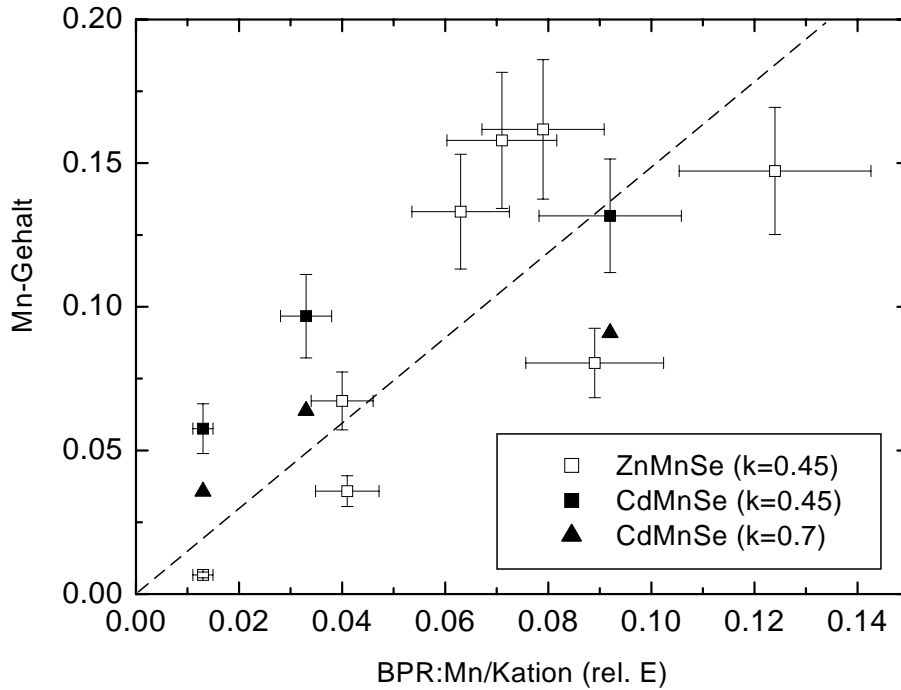


Abbildung 5.3: Mn-Gehalt abgeschätzt aus dem Verhältnis der RHEED Oszillationsraten  $R_{Binär}/R_{MK}$  als Funktion des Partialdruckverhältnisses Mn/Kation

Setzt man bei der Bestimmung von  $x((\text{Cd,Mn})\text{Se})$  zunächst  $k_{\text{CdSe}} = k_{\text{ZnSe}}$  an, so ist offensichtlich die Einbaukinetik insbesondere für große  $x$ -Werte sehr gut vergleichbar (Abb. 5.3). Der Einbau des Mn in das ebenfalls kubische CdSe mit vergleichbarer Gitterkonstante verläuft bei diesen Konzentrationen offenbar ähnlich wie beim ZnSe, und die Übernahme der dort bestimmten  $x$ -Werte erscheint gerechtfertigt. Bei geringen Mn-Konzentrationen wird mit einem erhöhten  $k = 0,7$  eine bessere Übereinstimmung der  $x$ -Werte erreicht. Der Vergleich bei geringen Mn-Konzentrationen ist jedoch nur begrenzt aussagekräftig. Für Mn-Konzentrationen unterhalb von 5 % liegt der Mn-Partialdruck nur geringfügig über dem Hintergrunddruck des MBE-Kessels ( $10^{-10}$  Torr). Dies erschwert die Messung des Partialdruckverhältnisses, und führt zu einer Schwankung von ca.

15-20% (horizontaler Fehlerbalken). Da die Messung von  $R_{CdSe}$  bzw.  $R_{(Cd,Mn)Se}$  bei jedem abgeschiedenen Film nur einmal möglich ist, müssen die Mittelwerte aus 5-10 Proben ermittelt werden (vertikaler Fehlerbalken). Der Vergleich der Oszillationsraten unterstützt jedoch die oben getroffene Annahme, dass sich Mn in das CdSe-Gitter in ähnlicher Weise einbaut wie in das ZnSe. Zur Bestimmung der Mn-Konzentration wird demnach eine relaxierte (Zn,Mn)Se-Schicht für ein definiertes Partialdruckverhältnis (BPR) Mn/Zn hergestellt und deren  $x$ -Wert mit XRD bestimmt (Abb. 5.2). Dieser Wert wird dann für den (Cd,Mn)Se-Film übernommen, der mit identischem Partialdruckverhältnis Mn/Cd erstellt wird.

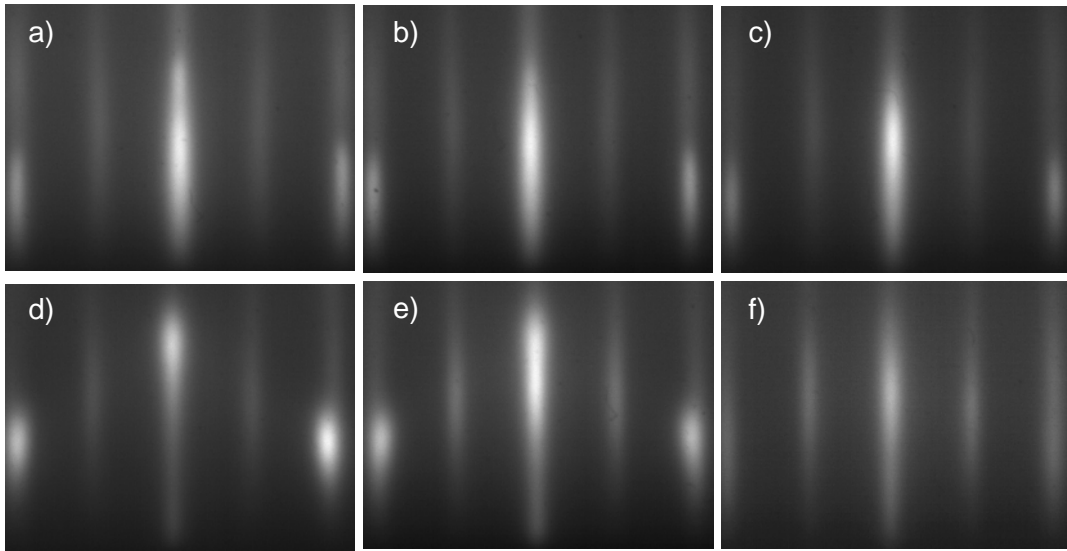


Abbildung 5.4: RHEED Beugungsbilder von 3ML (Cd,Mn)Se-Filmen unmittelbar nach dem Wachstum a)  $x = 0,02$  b)  $x = 0,05$  c)  $x = 0,1$  und nach thermischer Aktivierung d)  $x = 0,02$  e)  $x = 0,05$  f)  $x = 0,1$

In Abb. 5.4 a-c sind charakteristische Aufnahmen des RHEED-Beugungsbildes im [110] Azimuth unmittelbar nach dem Abschluss des Wachstums von 3ML (Cd,Mn)Se mit einem Mn-Gehalt von 2, 5 und 10% abgebildet. Der Einfallswinkel ist entsprechend der Bragg-Beugungsbedingung des ZnSe gewählt (Kap. 3.2;  $1,6^\circ$ ). Die Aufnahmen zeigen streifenförmig elongierte Beugungsstäbe des (2D) pseudomorphen (Cd,Mn)Se-Films und sind nicht von denen unterscheidbar, die am reinen CdSe-Film aufgenommen werden (Kap. 4.1). Die Oberflächenanalyse der (Cd,Mn)Se-Filme im UHV-AFM weist unmittelbar nach dem Wachstum eine charakteristische statistische Rauigkeit auf, wie sie am reinen CdSe (ZnSe) vorgefunden wird (Abb. 5.5 a). Wendet man das QP-Auswertungsverfahren auf eine solche Oberfläche an (Kap. A), so können keine QP detektiert werden (Abb. 5.5 b).

In Analogie zum reinen CdSe ist es also möglich, einen 3ML (Cd,Mn)Se-Film kontrolliert 2D abzuscheiden und seine Mn-Konzentration zu bestimmen.

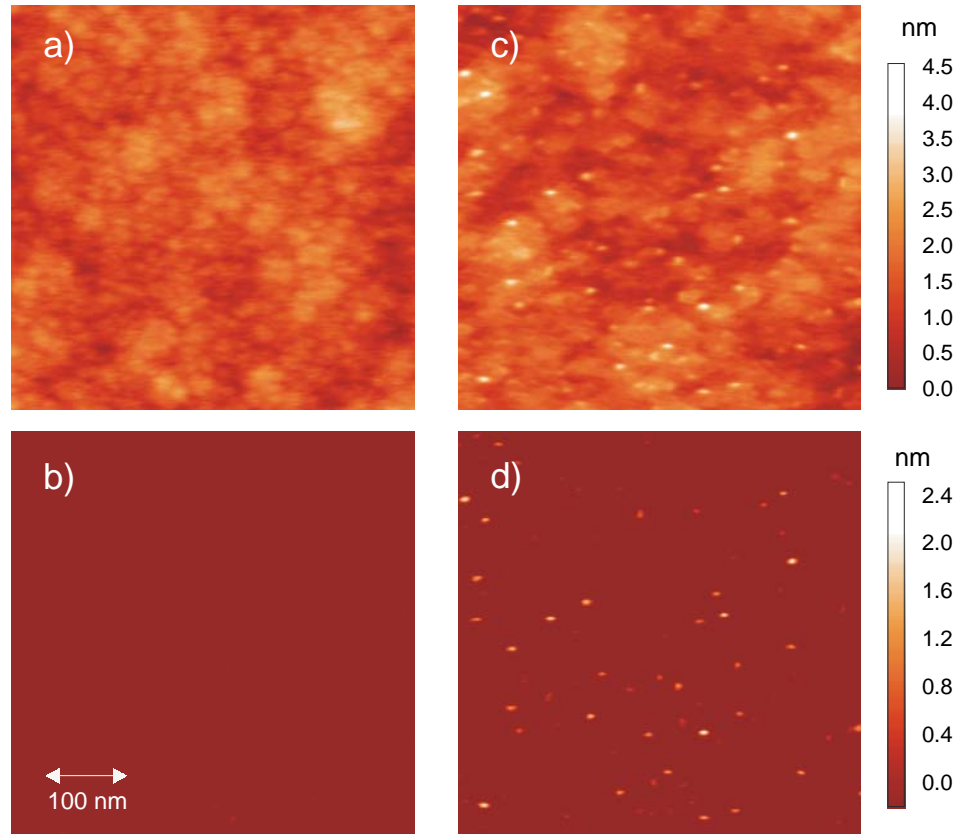


Abbildung 5.5: AFM-Bild einer 3ML (Cd,Mn)Se-Oberfläche ( $x = 0,05$ ) a) nach Wachstum b) nach Wachstum, hintergrundkorrigiert c) nach thermischer Aktivierung d) nach thermischer Aktivierung, hintergrundkorrigiert .

## 5.2 Thermische Aktivierung von pseudomorphen (Cd,Mn)Se-Schichten

**In-situ-Analyse** Führt man nach dem Wachstum eines 2D gewachsenen 3-ML-(Cd,Mn)Se-Film auf relaxiertem ZnSe-Puffer eine thermische Aktivierung wie für den reinen CdSe-Film durch (Kap. 4.2, Standardprozess: Abb. 4.5), so beobachtet man ebenfalls unmittelbar nach Erreichen der Reorganisationstemperatur eine Überlagerung des streifenförmigen Reflexionsbeugungsbildes der 2D-Oberfläche mit punktförmigen Transmissionsbeugungsreflexen. In Abb. 5.4 d-f sind die RHEED-Beugungsbilder von 3-ML-(Cd,Mn)Se-Filmen nach der thermischen Aktivierung für unterschiedliche Mn-Konzentrationen dargestellt ( $x = 0,02/0,05/0,1$ ). Der Vergleich lässt erkennen, dass der charakteristische Übergang von dominant streifenförmig nach dominant punktförmig mit zunehmender Mn-Konzentration weniger stark ausgeprägt ist. Das integrale transmittierbare 3D-Volumen nimmt mit ansteigender Mn-Konzentration ab und Abb. 5.4 f ( $x = 0,1$ ) enthält bereits keine Anteile punktförmiger Transmissionsbeugung mehr. Die Position des Intensitätsmaximums auf dem  $\{00\}$  Stab ist nach der

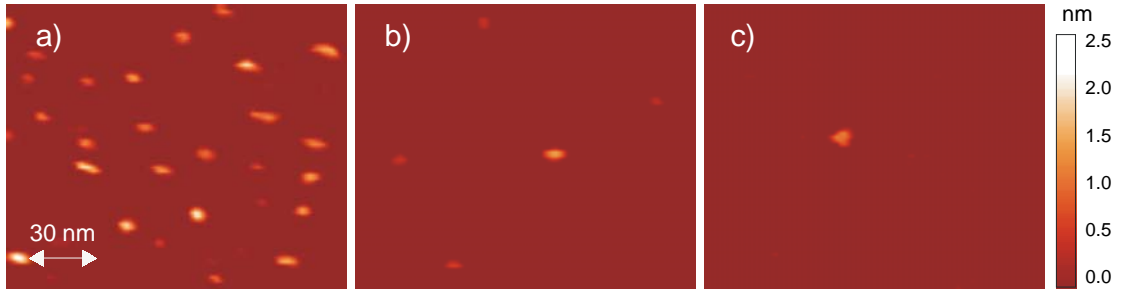


Abbildung 5.6: AFM Aufnahmen von 3ML (Cd,Mn)Se-Filmen auf relaxiertem ZnSe-Puffer nach thermischer Aktivierung a)  $x = 0$  b)  $x = 0,05$  c)  $x = 0,1$ . (Die Aufnahmen sind hintergrundkorrigiert)

thermischen Aktivierung in Richtung des ZnSe verschoben (Abb. 5.4 f). Dies deutet darauf hin, dass in Analogie zum CdSe-Wachstum bei höheren Temperaturen die Oberfläche nach der thermischen Aktivierung geglättet ist.

Die im RHEED gewonnene indirekte Information über die Abnahme von  $V_{QP}$  mit zunehmendem Mn-Einbau lässt sich im UHV-AFM nachweisen und quantifizieren. In Abb. 5.6 sind die hintergrundkorrigierten Oberflächen (s. Anhang) der auf relaxiertem ZnSe-Puffer gewachsenen (Cd,Mn)Se-Filme ( $x = 0/0,05/0,1$ ) nach der thermischen Aktivierung dargestellt. Die QP-Dichte für einen  $x$ -Wert von 0,1 nimmt demnach gegenüber dem reinen CdSe-QP-Ensemble um den Faktor 20 ab, die mittlere QP-Höhe reduziert sich um über 25 % (Tab. 5.1). Dies führt zu einer Reduktion des QP-Volumens auf  $V_{QP} \simeq 0,01$  ML.

Aus der Thermodynamik der Keimbildung lässt sich ableiten, dass die ‘kritische’ oder ‘stabile’ Inselgröße  $N^*$  für eine Abnahme von  $\epsilon$  ansteigt (Kap. 1; Abb. 2.2). Dieser Zusammenhang wurde bei der QP-Bildung an anderen Materialsystemen bereits beobachtet (Si/Ge[30] bzw. InAs/GaAs [26]). Es wurde dabei implizit vorausgesetzt, dass  $N^*$  mit der beobachteten QP-Größe korreliert ist. Die in dieser Arbeit beobachtete Abnahme der mittleren QP-Höhe mit abnehmendem  $\epsilon$  weist den entgegengesetzten Zusammenhang auf, und lässt sich daher im Rahmen der thermodynamischen Keimbildungstheorie nicht durch die Abnahme der Verspannung im (Cd,Mn)Se-Film erklären.

Mn-Gehalt	0	$0,05 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,02$
Dichte ( $1/\mu m^2$ )	$1100 \pm 200$	$600 \pm 200$	$50 \pm 30$
$\langle h \rangle$ (nm)	$1,6 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,3$	$< 1,2$

Tabelle 5.1: Morphologieparamter von (Cd,Mn)Se-Quantenpunktoberflächen auf pseudomorphem/relaxiertem Puffer

Diese Aussage wird durch die Untersuchungen der (Cd,Mn)Se-QP-Bildung auf pseudomorphem ZnSe-Puffer verstärkt (Pufferdicke: 25 nm). Das Wachstum

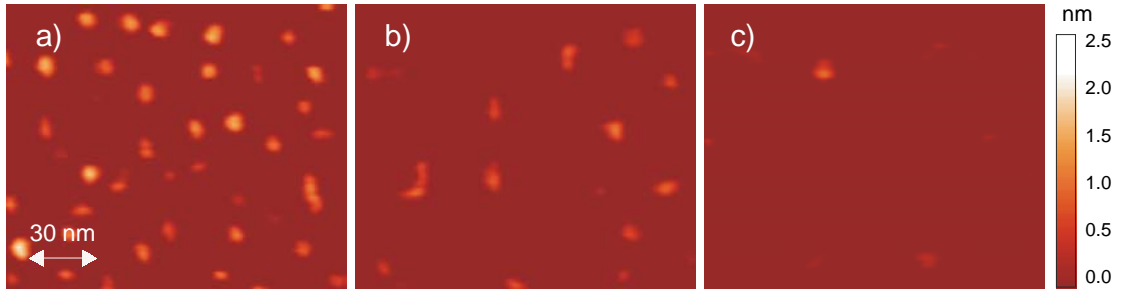


Abbildung 5.7: AFM Aufnahmen von 3ML (Cd,Mn)Se-Filmen auf pseudomorphem ZnSe-Puffer nach thermischer Aktivierung a)  $x = 0$  b)  $x = 0,05$  c)  $x = 0,1$ .

auf pseudomorphem ZnSe-Puffer bietet dabei die Möglichkeit  $\epsilon$  gegenüber dem Wachstum auf relaxiertem Puffer bei gleicher Mn-Konzentration um ca. 0,3 % zu erhöhen (Abb. 5.1). Das Wachstum lässt sich in gleicher Weise kontrollieren wie auf relaxiertem Puffer und die erhaltenen RHEED-Beugungsbilder sind nicht von denen auf relaxiertem Puffer identischer Mn-Konzentration unterscheidbar (Abb. 5.4). In Abb. 5.7 a-c ist die auf pseudomorphem ZnSe-Puffer gewachsene und im Anschluss thermisch aktivierte (Cd,Mn)Se-Oberfläche, nach der Hintergrundkorrektur, dargestellt. Die in dem QP-Auswerteverfahren (s. Anhang) ermittelten morphologischen Daten der QP-Ensemble sind nicht von denen unterscheidbar, die auf relaxiertem Puffer beobachtet wurden (Tab. 5.1)<sup>2</sup>. Für die durch thermische Aktivierung induzierte QP-Bildung aus 2D (Cd,Mn)Se-Filmen spielt nicht die Verspannungssituation sondern die Wirkung des Mn auf die Oberflächenkinetik die entscheidende Rolle. Das Mn behindert offensichtlich die für eine Reorganisation notwendigen Platzwechselvorgänge.

Die Funktion des Mn im Rahmen des in Kap. 4.4 vorgestellten Modells der CdSe-QP-Bildungskinetik könnte entweder in einer Beschleunigung der dort nach dem Wachstumsende einsetzenden Glättung liegen, oder aber durch eine Verringerung des Verhältnisses der Sprungraten  $R_{\uparrow}/R_{\downarrow}$  verursacht sein (Abb. 4.18).

**Ex-situ Analyse** Deckt man eine (Cd,Mn)Se-QP-Morphologie nach dem Abschluss der thermischen Aktivierung mit einer ZnSe-Deckschicht ab, so erhält man eine semimagnetische QP-Struktur, die für optische Untersuchungen geeignet ist (Kap. 5.3). In TEM-Untersuchungen sollte die Existenz der (Cd,Mn)Se-QP-Morphologie nach dem Überwachsen nachgewiesen werden, wie sie bereits für das reine CdSe bestätigt werden konnte (Abb. 4.10). In Abb. 5.8 a-d sind Dunkelfeld-Aufnahmen im (002) bzw. (004) Reflex einer (Cd,Mn)Se-QP-Probe dargestellt ( $x = 0,05$ ; Pufferdicke:  $1\mu\text{m}$ ; ZnSe-Deckschicht: 85 nm). Die (Cd,Mn)Se-Restschicht erzeugt in den (002) Dunkelfeld Aufnahmen einen dunklen kontinuierlichen Streifen von ca. 5 ML Dicke. Die Schicht ist dabei überwiegend defektfrei (Abb. 5.8 c, d). Der beobachtete Kontrast lässt sich unterschiedli-

<sup>2</sup>Die relative laterale Verbreiterung der Quantenpunkte auf pseudomorphem Puffer ist auf einen größeren Radius der verwendeten AFM-Spitzen zurückzuführen und besitzt keinen Einfluss auf die QP-Höhe.



chen atomaren Streufaktoren des Cd und Zn zuordnen [99]. Zusätzlich treten punktförmige Kontraste auf, die eine größere Ausdehnung von ca. 7-8 ML in Wachstumsrichtung aufweisen. In Abb. 5.8 a, c ermöglicht dabei ein Stapelfehler den direkten Vergleich eines punktförmigen chemischen Kontrastes im (002) Reflex mit der Abbildung im (004)-Reflex, dessen Kontrast durch die Inhomogenitäten des Spannungsfeldes verursacht wird. Diese Zuordnung unterstreicht, dass die punktförmigen Kontraste durch Quantenpunkte verursacht sind, die im Vergleich zur Restschicht durch eine veränderte Gitterkonstante ausgezeichnet sind. Die TEM-Aufnahmen belegen eindeutig, dass auch nach dem Überwachsen des thermisch aktivierten (Cd,Mn)Se-Films 3D ausgedehnte relaxierte Quantenpunkte vorhanden sind. Aussagen über die Mn-Konzentration, oder generell über den Verbleib des Mn überschreiten das Auflösungsvermögen dieser Messungen und sind daher nicht möglich [100].

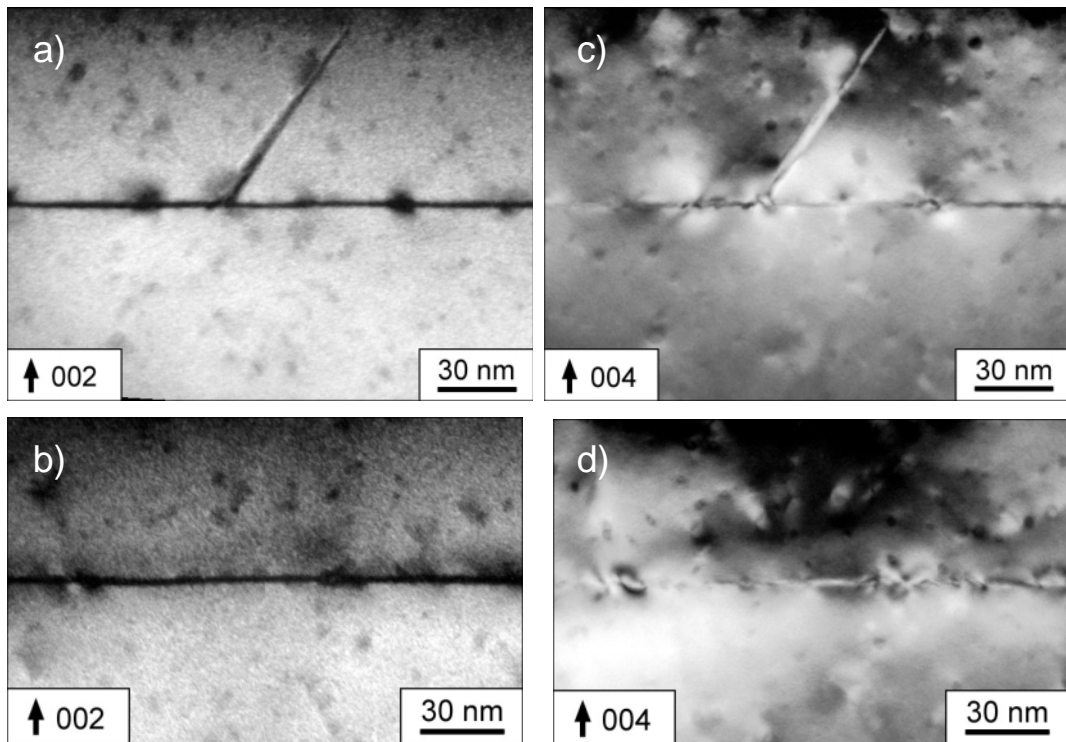


Abbildung 5.8: TEM-Querschnittsaufnahme einer thermisch aktivierten (Cd,Mn)Se-Schicht auf relaxiertem ZnSe-Puffer ( $x=0.05$ ) a),b) (002)-Reflex, sensitiv gegenüber Z-Kontrast c),d) (004)-Reflex; sensitiv gegenüber Spannungskontrast

Die Untersuchungen zur Bildung von semimagnetischen (Cd,Mn)Se-Quantenpunkten zeigen, dass es möglich ist, mit der Methode der thermischen Aktivierung partiell relaxierte (Cd,Mn)Se-Quantenpunkte herzustellen, die auch nach dem Überwachsen nachweisbar sind. Der Einbau des Mn führt dabei zu einer



Reduktion der mittleren QP-Höhe und Dichte. Die Wirkung des Mn auf die QP-Bildung liegt nicht dominant in der Variation der Gitterfehlpassung, sondern in einer veränderten Oberflächenkinetik, welche die für eine Reorganisation notwendigen Platzwechselvorgänge unterbindet.

### 5.3 Magneto-Optik von (Cd,Mn)Se-QP

Legt man ein Magnetfeld an einen II-VI-Volumen-Halbleiter an, so führt dies zu einer spinabhängigen energetischen Verschiebung der Valenz- und Leitungsbandzustände. Zuvor entartete Zustände spalten durch den Zeemaneffekt magnetfeldabhängig auf. An entsprechend präparierten optisch adressierten CdSe-Quantenpunkten lässt sich in sehr hohen Magnetfeldern die Aufspaltung einzelner Elektronenspins im Leitungsband beobachten [101]. Die Wechselwirkung zwischen Magnetfeld und Elektronen-Spin wird durch den g-Faktor  $g = \Delta E / \mu_B B$  beschrieben und liegt üblicherweise bei einem Wert zwischen 1 und 2. Wird nun in das Materialsystem CdSe/ZnSe das paramagnetische Ion Mn eingebaut, so führt dies zum Auftreten stark lokalisierter Zustände - zusätzlich zu den ausgedehnten Bandzuständen [55]. Die Austauschwechselwirkung der  $s - p$  Orbitale des Leitungs- und Valenzbandes mit den  $d$  Orbitalen des Mn-Ions hat dabei eine deutlich verstärkte Wechselwirkung des Exzitonengrundzustandes mit dem Magnetfeld zur Folge. Dieser Effekt wird durch die Einführung eines effektiven g-Faktors  $g_{eff} \cong \Delta E_{sp-d} / \mu_B B$  (auch ‘Riesen’ g-Faktor) beschrieben, der um ein Vielfaches gegenüber  $g$  erhöht ist. Diese Eigenschaft eröffnet semimagnetischen Materialien interessante neuartige Anwendungsmöglichkeiten (Kap. 2.3).

In dieser Arbeit wurden die in Kap. 5.2 vorgestellten (Cd,Mn)Se-Quantenpunktensysteme innerhalb erster magneto-optischer Untersuchungen charakterisiert. Die QP-Schichten auf relaxiertem bzw. pseudomorphem ZnSe-Puffer wurden für diesen Zweck mit einer ZnSe-Deckschicht von 85 bzw. 25 nm überwachsen. Im Folgenden sollen die wesentlichen Ergebnisse, die ebenfalls Schlussfolgerungen bezüglich der Morphologie/Chemie der (Cd,Mn)Se-QP ermöglichen, vorgestellt werden. Die Resultate sind in Abb. 5.9 zusammengefasst, die Anregung erfolgte in einem Helium-Kryostaten mit den UV-Linien eines Ar-Ionen Lasers. Der Vergleich der PL des CdSe mit dem (Cd,Mn)Se-QP-Ensemble ( $x = 0.07$ ) auf relaxiertem Puffer (Abb. 5.9) zeigt, dass der Einbau von Mn sowohl eine Verschiebung der QP-Lumineszenz zu höheren Energien, sowie eine deutlich reduzierte Quantenausbeute zur Folge hat. Während der erste Effekt in Übereinstimmung mit der zu erwartenden Zunahme der Bandlücke ist<sup>3</sup>, wird der zweite Effekt einem nichtstrahlenden Energietransfer zu den inneren Mn-Übergängen zugeordnet. Da die Energie des 0D-Exzitons nahe bei der Anregungsenergie des Mn liegt, sind solche Augerprozesse in diesem Fall wahrscheinlich [102],[60].

Nach dem Einschalten eines in Faraday-Geometrie (d.h. in Wachstumsrichtung) orientierten Magnetfeldes verschiebt sich die QP-Lumineszenz zu kleineren Energien und wird stark  $\sigma^+$  polarisiert, beides Anzeichen eines ‘Riesen’ Zeemaneffektes [55]. Die Quantenausbeute wächst mit der Magnetfeldstärke an, sättigt jedoch ebenso wie die Zeemanaufspaltung und bleibt um einen Faktor 30 gegenüber den reinen CdSe-Quantenpunkten reduziert (Abb. 5.9). Die im Magnetfeld aufgehobene Entartung der Mn-Zustände hat dabei zur Folge, dass die Wahrscheinlichkeit für eine Augeranregung der nun dominant besetzten  $m_s = -5/2$  Zustände in die höheren Zustände der  $3d^5$  Elektronen reduziert wird [102]. Eine Reduktion der Quantenausbeute, sowie deren partielle Erholung im Magnetfeld

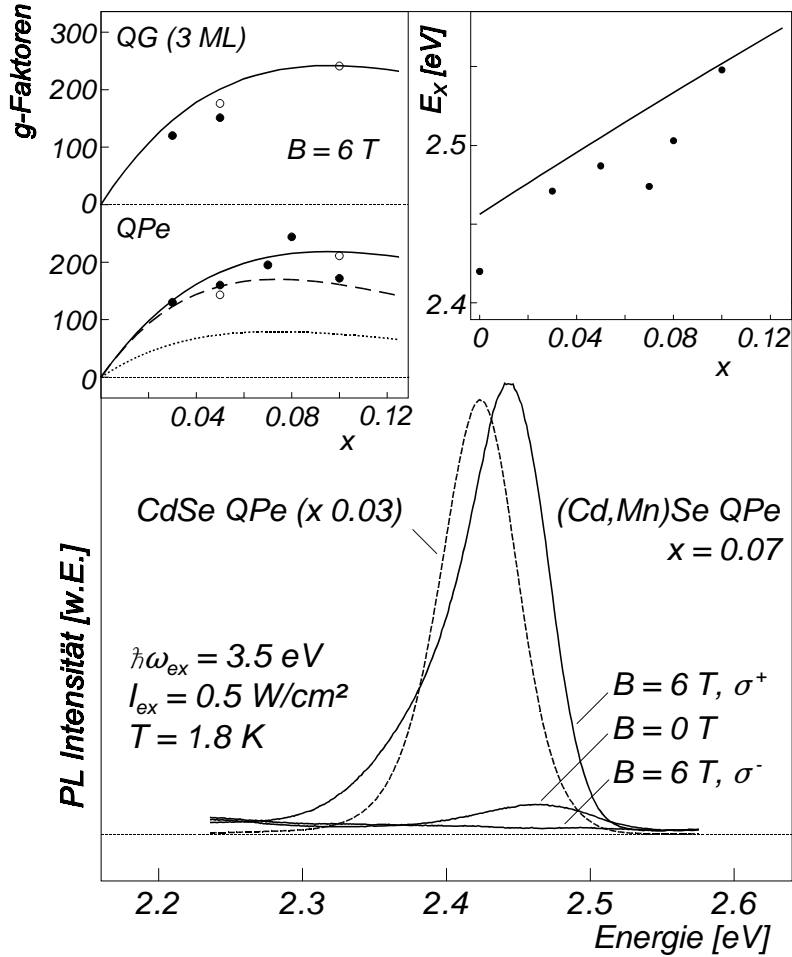


Abbildung 5.9: Photolumineszenz von (Cd,Mn)Se/ZnSe-Quantengraben und Quantenpunkt-Strukturen. Mitte: QP-Probe mit  $x=0.07$  bei  $B=0$  T und  $B=6$  T für beide Richtungen zirkularer Polarisation ( $\sigma^\pm$ ). Gestrichelte Linie: Herunter-skaliertes Emissionsspektrum einer reinen CdSe-QP-Struktur. Oben rechts: Experimentelle Null-Feld Energien der Quantenpunkte. Oben links: Experimentell bestimmte effektive g-Faktoren von (Cd,Mn)Se-QP und QG-Strukturen gezüchtet auf pseudomorphem (offene Kreise) und relaxiertem (gefüllte Kreise) Puffer in Abhängigkeit von der nominalen Mn-Konzentration  $x$ . Die durchgezogene und gestrichelte Linie entspricht den berechneten Werten für  $r_{QG}$  und  $r_V$ , die gepunktete Linie entspricht nichtmagnetischen Quantenpunkten auf semimagnetischer Barriere [49].

wurde bereits an CdSe-QP in semimagnetischer ZnMnSe-Barriere beobachtet und dem nichtstrahlenden Transfer zum Mn-Ion zugeordnet [60].

Der effektive g-Faktor wird aus der durch das Magnetfeld  $B$  induzierten Verschiebung  $\Delta E$  der  $\sigma^+$  Photolumineszenz Komponente ermittelt:  $g = 2\Delta E/\mu_B B$ . Das in dieser Arbeit untersuchte Herstellungsverfahren der QP-Ensemble erlaubt den direkten Vergleich von Quantengraben (QG) und QP-Strukturen identischer Schichtdicke (3 ML). Im linken Einschub von Abb. 5.9 sind die experimentell ermittelten effektiven g-Faktoren beider Strukturen für  $B = 6\text{T}$  in Abhängigkeit von der Mn-Konzentration dargestellt. Beide Strukturen zeigen keine signifikanten Unterschiede auf pseudomorphem oder relaxiertem ZnSe-Puffer. Der effektive g-Faktor steigt in beiden Strukturen mit der Mn-Konzentration zunächst an und sättigt dann bei einem Wert von  $x \approx 0,1$ . Die Absolutwerte der effektiven g-Faktoren liegen zwischen 140 und 220 und beweisen eindeutig das Auftreten eines ‘Riesen’-Zeemaneffektes sowohl im (Cd,Mn)Se-QG als auch in der entsprechenden QP-Struktur.

Für eine quantitative Analyse der effektiven g-Faktoren wurde die Energie des Exzitons in beiden Strukturen berechnet. Für den QG wurde eine Variationsrechnung der Exziton-Bindungsenergie durchgeführt [103]. Die Berechnung der Exzitonenergie der QP-Struktur erfordert die Festlegung einiger unbestimmter Parameter, deren Gültigkeit im Vergleich mit dem Experiment überprüft wird. Während die Höhe der Quantenpunkte aus den AFM-Messungen bekannt ist (1,2 nm), gehen folgende Annahmen in die Berechnung ein : a) Die Quantenpunkte gleichen sphärischen Linsen b) Diese Linsen besitzen ein Aspekt-Verhältnis (Höhe zu Breite) von 1 : 3 c) Sie sind auf einer 2ML Restschicht gelegen<sup>3</sup>. Die Rechnung liefert dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Null-Feld Energien der QP-Strukturen (rechter Einschub, Abb.5.9). Die Interdiffusion von Mn und/oder Zn in den QP-Strukturen ist demnach von untergeordneter Bedeutung.

Die  $B$ -Feld-induzierte Veränderung der Bandkantenenergien wird näherungsweise beschrieben durch:

$$\Delta E_{l,v} = x_{Mn} r(x_{Mn}) N_0 \alpha_{l,v} m_{j,l,v} B_{5/2} \left( \frac{g_e \mu_B B}{k_B (T + T_0)} \right) \quad (5.2)$$

$B_{5/2}$  ist die Brillouin-Funktion mit dem  $\text{Mn}^{2+} g_e$  Faktor.  $N_0 \alpha_{l,v}$  sind die  $sp-d$  Austauschkonstanten von Leitungs- (0,23 eV) und Valenzband (0,42 eV) [105]. Die Parameter  $T_0$  und  $r(x)$  beschreiben die Bildung antiferromagnetischer Paare von  $\text{Mn}^{2+}$  Spins.  $T_0 = 4,4\text{K}$  wurde aus der experimentell ermittelten Zeemanaufspaltung des QG bestimmt. Der Anteil isolierter  $\text{Mn}^{2+}$  Spins  $r(x)$  hängt von der Koordination der nächsten Nachbarn ab. Während im Volumen-Mischkristall gilt  $r_V = (1 - x)^{12}$ , so ist die Wahrscheinlichkeit der Mn-Paarbildung eines 3ML QG in den äußeren beiden ML reduziert  $r_{QG} = 1/3(1 - x)^{12} + 2/3(1 - x)^8$ .

---

<sup>3</sup> Die Bandlücke des (Cd,Mn)Se wird anhand einer linearen Interpolation gemäß  $E_g = E_{g(\text{CdSe})}(1 - x) + E_{g(\text{MnSe})}x$  aus den kubischen Bandparametern  $E_{g(\text{CdSe})} = 1,765\text{eV}$ [104] und  $E_{g(\text{MnSe})} = 3,3\text{eV}$ [105] bestimmt. Weitere Details der Rechnung sind in [49],[106] erläutert.

Im linken Einschub von Abb. 5.9 sind die berechneten Kurven des effektiven g-Faktors als Funktion der Mn-Konzentration für  $B = 6\text{T}$  dargestellt<sup>4</sup>. Während die experimentellen Daten des QG sich sehr gut durch den Wert von  $r_{QG}$  beschreiben lassen, liegen die am QP-Ensemble gemessenen effektiven g-Faktoren zwischen den Kurven, die für  $r_V$  und  $r_{QG}$  berechnet wurden. Dies stimmt mit der zu erwartenden höheren Paarbildungswahrscheinlichkeit in den volumenartig ausgedehnten Quantenpunkten überein, welche in Wachstumsrichtung verbreitert erscheinen. Die um ca. 10% geringeren g-Faktoren in den QP-Strukturen lassen sich darauf zurückführen, dass die Wellenfunktion aufgrund des erhöhten Confinements tiefer in die nichtmagnetische Barriere eindringt. In einer Vergleichsrechnung wurde der effektive g-Faktor reiner CdSe-Quantenpunkte auf einer semimagnetischen Restschicht bestimmt (Abb. 5.9). Diese Rechnung liefert deutlich reduzierte g-Faktoren und hebt somit hervor, dass das Mn auch in den Quantenpunkten eingebaut wird. Die Tatsache, dass die hier vorgestellte Rechnung mit den Austauschkoefizienten aus dem Volumen durchgeführt wurde, bedeutet, dass in nulldimensionalen (Cd,Mn)Se-Systemen keine reduzierte Austauschwechselwirkung nachgewiesen werden kann.

Die magneto-optischen Untersuchungen an den in dieser Arbeit mittels thermischer Aktivierung hergestellten semimagnetischen QG- und QP-Strukturen zeigen den Riesen-Zeemaneffekt auf. Die gefundene gute Übereinstimmung mit ersten Berechnungen, denen die Annahme eines homogenen Einbaus der magnetischen Ionen in den QP und in die Restschicht zugrunde liegt, zeigt dabei, dass das Mn während der thermischen Aktivierung auch in die Quantenpunkte eingebaut wird.

Die in diesem Kapitel durchgeführten Experimente zeigen, dass es gelungen ist semimagnetische (Cd,Mn)Se-QP-Strukturen herzustellen. Die hergestellten Strukturen eignen sich prinzipiell für optische Experimente, an denen in naher Zukunft gezielt einzelne Spins manipuliert und deren Verhalten studiert werden kann.

---

<sup>4</sup>  $\sigma^+$  Exziton, Übergang von  $m_{j,l} = -1/2$  nach  $m_{j,v} = -3/2$  [49]

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit der Molekularstrahlepitaxie CdSe und (Cd,Mn)Se-Quantenpunkte auf ZnSe-Puffer hergestellt. Die Mechanismen der Quantenpunktbildung wurden *in-situ* mittels RHEED und UHV-AFM als auch *ex-situ* mittels TEM und PL/Magneto-PL studiert. Durch diese Kombination der Analysemethoden konnte eine direkte Korrelation der *In-situ*-Quantenpunkt (QP)-Morphologie mit der *Ex-situ*-Struktur nach dem Überwachsen hergestellt werden.

Innerhalb der UHV-AFM Aufnahmen wurde erstmalig die Existenz von CdSe-Quantenpunkten im Realraum nachgewiesen. In Rahmen einer statistischen Auswertung wurde gezeigt, dass mit der verwendeten Prozedur der thermischen Aktivierung eines 3-ML-CdSe-Quantengrabens mit hoher Reproduzierbarkeit ein QP-Ensemble hergestellt werden kann. Dieses QP-Ensemble besitzt eine mittlere QP Höhe von  $\bar{h} = (1,6 \pm 0,1)\text{nm}$  sowie eine mittlere Dichte von  $\bar{\rho} = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^3/\mu\text{m}^2$ . Aus diesen Parametern lässt sich die obere Grenze des gesamten reorganisierten QP-Volumens auf 0,15 ML abschätzen.

Im Gegensatz zu den Aussagen in der aktuellen, die II-VI-Halbleiter betreffenden, Literatur konnten TEM-Untersuchungen eindeutig nachweisen, dass es mit der Methode der thermischen Aktivierung möglich ist, auch nach dem Überwachsen CdSe-Quantenpunkte in einer bisher unerreichten Reinheit von bis zu 100% CdSe zu erzeugen. Die TEM-Aufnahmen zeigen somit, dass die Interdiffusion ein untergeordneter Prozess bei der QP-Bildung ist. Die Korrelation der im TEM erhaltenen Struktur mit den UHV-AFM-Aufnahmen deutet an, dass während des Überwachsens die QP-Morphologie nur geringfügig verändert wird. Bislang an CdSe/ZnSe-QP-Strukturen beobachtete ‘Kaffeebohnenkontraste’ konnten auf Stapelfehlerbildung an großen partiell relaxierten Quantenpunkten zurückgeführt werden.

Die kontrovers geführte Debatte über die Reifung von CdSe-Quantenpunkten konnte durch Untersuchungen der QP-Stabilität im UHV-AFM beendet werden. Die nach dem 2D-3D-Übergang erhaltene CdSe-QP-Morphologie zeigt sowohl im UHV als auch an Umgebungsluft bei Raumtemperatur keine Reifungserscheinungen über einen Zeitraum von 5 Tagen.

Die Bildungskinetik des 2D-3D-Übergangs von CdSe wurde studiert und fest-

gestellt, dass der 2D-3D-Übergang von einem zeitlich instabilen Ausgangszustand abhängig ist. Es wurde gezeigt, dass sowohl der zweidimensionale pseudomorphe CdSe-Film als auch die dreidimensionale QP-Morphologie, abhängig von der Vorgeschichte, bei  $T_{CdSe}$  sowie bei  $T_{reorg}$  innerhalb von Labormaßstäben stabil sein können. Die experimentellen Befunde deuten darauf hin, dass unmittelbar nach dem Wachstum auf atomarer Ebene eine Glättung der Oberfläche einsetzt. In einem einfachen Modell wurde die QP-Bildung als Superposition aus dem Glättungsprozess und dem Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten des Aufwärtssprung zum Abwärtssprung zwischen zwei ML Terrassen  $R_{\uparrow}/R_{\downarrow}$  beschrieben. Der Glättungsprozess reduziert dabei die Anzahl der für eine QP-Bildung verfügbaren mobilen Adatome und stabilisiert die 2D-Oberfläche.

Erste Untersuchungen zum Wachstum von semimagnetischen (Cd,Mn)Se-Quantenpunkten haben gezeigt, dass es mit der Methode der thermischen Aktivierung, in Analogie zum reinen CdSe, möglich ist, partiell elastisch relaxierte (Cd,Mn)Se-Quantenpunkte herzustellen, die auch nach dem Überwachsen nachweisbar sind. Der Einbau des Mn in den zweidimensionalen (Cd,Mn)Se-Film bewirkt dabei eine Reduktion der mittleren QP-Höhe und QP-Dichte. Die Wirkung des Mn besteht in einer Veränderung der Oberflächenkinetik. Der Effekt ist im Detail noch nicht aufgeklärt, eine mögliche Erklärung könnte jedoch die Beschleunigung des Glättungsprozesses sein. Die Wachstumsexperimente auf pseudomorphem und relaxiertem Puffer beweisen dabei, dass die Verspannung nur eine untergeordnete Rolle bei der Festlegung der QP-Morphologie besitzt.

Magneto-optische Untersuchungen an semimagnetischen (Cd,Mn)Se-Quantengraben und Quantenpunkt-Strukturen zeigen deutlich das Auftreten des Riesen-Zeemaneffektes. Effektive g-Faktoren bis zu einem Wert von 220 wurden gemessen. Das Experiment zeigte dabei eine gute Übereinstimmung mit ersten Berechnungen, denen die Annahme eines homogenen Einbaus des Mn in den QP und in die Restschicht zugrunde liegt. Dies ist ein Beweis dafür, dass Mn während der thermischen Aktivierung auch in die Quantenpunkte eingebaut wird.

Die in dieser Arbeit getätigten Experimente liefern eine Anzahl von Argumenten dafür, dass der untersuchte thermisch aktivierte 2D-3D Übergang am System CdSe/ZnSe kinetisch determiniert und nicht durch den klassischen ‘Stranski-Krastanov’-Übergang hinreichend beschreibbar ist:

- (1) Der Übergang vollzieht sich ausgehend von einem zeitlich instabilen Ausgangszustand. - Der 2D-3D-Übergang ist vom gewählten Pfad abhängig.
- (2) Die Quantenpunkte sind stabil.
- (3) Die Reorganisation ist ein Oberflächenphänomen. - Nur jedes 7. Atom der obersten Monolage ist am 2D-3D-Übergang beteiligt.
- (4) Die Verspannung spielt für den 2D-3D-Übergang im Vergleich zur Oberflächenkinetik eine untergeordnete Rolle.

Makroskopische Parameter wie Stoffmenge, Verspannung und Temperatur reichen nicht für eine Bestimmung der Quantenpunkt-Morphologie aus. Das Quantenpunktensemble ist durch die erforderlichen einzelnen Platzwechselvorgänge



und ihre relativen Wahrscheinlichkeiten zueinander bestimmt.

In dieser Arbeit wurde das Verständnis der QP-Bildung deutlich erweitert und eine verbesserte Kontrolle des QP-Ensembles ermöglicht. Die erzeugten semimag-netischen Strukturen stellen einen Ausgangspunkt für weitergehende optische Experimente dar, an denen in naher Zukunft gezielt einzelne Spins manipuliert und deren Verhalten studiert werden kann.

# Anhang A

## Statistische Auswertung von AFM-QP-Aufnahmen

Der Schlüssel zum Verständnis des thermisch aktivierten 2D-3D-Phasenüberganges liegt in der Charakterisierung und Differenzierung unterschiedlicher QP-Ensemble. Diese ermöglichen es, den Einfluss der Prozessparameter auf die charakteristischen Kennwerte des QP-Ensembles zu verstehen und somit deren Kontrolle. Es gilt zwei Probleme zu lösen:

- 1) Wie können die charakteristischen QP-Kennwerte eines *einzelnen AFM Bildes* bestimmt werden ?
- 2) Wie können zuverlässig QP-Morphologien *unterschiedlicher MBE-Prozesse* voneinander unterschieden werden ?

Im ersten Abschnitt soll der Auswertungs - Algorithmus erläutert werden, mit dem die charakteristischen QP-Kennwerte eines einzelnen AFM Bildes bestimmt werden. Im zweiten Abschnitt wird der sogenannte ‘Standardprozess’ eingeführt. Es wird anhand dieses Prozesses ein Signifikanz-Niveau ermittelt, welches die Unterscheidung zwischen QP-Morphologien ermöglicht, die durch unterschiedliche MBE Prozesse entstanden sind.

### A.1 Auswertung eines einzelnen Bildes

Grundlegende charakteristische Kennwerte eines QP-Ensembles sind die Verteilungsfunktionen der geometrischen Parameter d.h. der lateralen/vertikalen Abmessungen sowie die QP-Dichte.

Die lateralen Abmessungen der untersuchten Strukturen liegen jedoch auch beim Einsatz geschärfter Spitzen (‘Ultra-sharp-tips‘;  $r \sim 10$  nm) im Bereich des Spitzenradius. Da die Bildinformation bei der AFM-Messung durch eine Faltung des Spitzenradius mit der Probenmorphologie entsteht, lassen sich bei der Untersuchung kleiner Objekte beide Beiträge nicht mehr zuverlässig separieren. Aus Bildern, die mit optimalen Spitzen aufgenommen wurden, lässt sich ein Wert von ca. 10 nm als obere Grenze für den Durchmesser der Basis eines Quantenpunktes mittlerer Höhe abschätzen. Die lateralen Abmessungen sind daher als charakte-

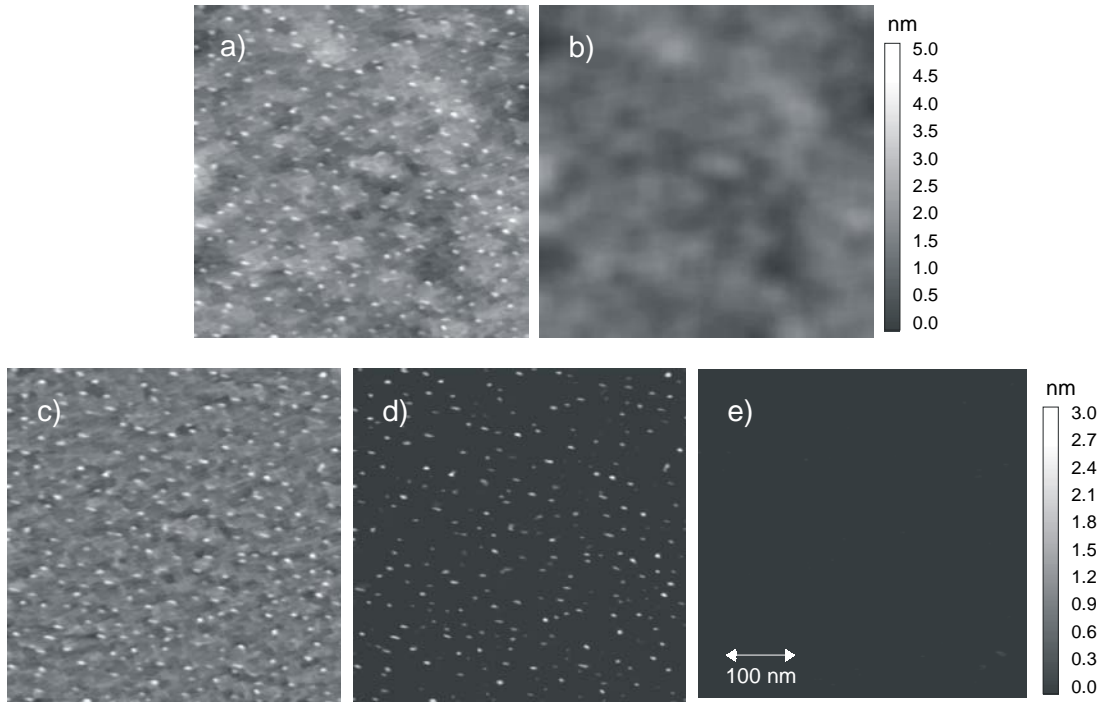


Abbildung A.1: Auswertung eines AFM-QP-Bildes. a) QP-Ausgangsbild, b) Extrahierter Hintergrund (LMV-Bild, s. Text), c) QP-Bild nach Subtraktion des Hintergrundes (b), d) QP-Bild nach Anwendung des Z-Diskriminators auf (c), e) 2D-CdSe-Oberfläche nach Anwendung von Hintergrundkorrektur und vertikalem Diskriminator.

ristische Kennwerte ungeeignet, und es verbleiben als auswertbare charakteristische Parameter die Höhenverteilung und die Flächendichte der Quantenpunkte.

Die Problematik bei der Bestimmung der QP-Höhen besteht darin, dass sie in der gleichen Größenordnung der statistischen Höhenfluktuationen des langreichweitigen Hintergrundes liegen. Es ist daher ein reproduzierbarer Algorithmus erforderlich, der die Höhe der Quantenpunkte in Bezug auf die sie umgebende Hintergrundrauigkeit bestimmt. In dieser Arbeit wurde daher die durch den ZnSe-Puffer verursachte langreichweitige Hintergrundrauigkeit von der auszuwertenden CdSe-QP-Morphologie subtrahiert, und im Anschluss eine Cluster-Zähl-Routine angewendet. Die Fläche der ausgewerteten AFM-Bilder beträgt  $1\mu\text{m}^2$ .

**Hintergrundkorrektur** Wie bereits in Kap. 4.2 erläutert, ist das Histogramm einer QP-bedeckten Oberfläche asymmetrisch verbreitert (Abb. A.2 a). Es setzt sich zusammen aus einer breiten Normalverteilung (I), welche die langreichweitige statistische Rauigkeit der Restschicht repräsentiert, einem Geräterauschen (II), und einer kleinen zu größeren Höhen verschobenen asymmetrischen Verteilung (III), welche aus den Quantenpunkten resultiert. Verteilung (III) ist wiederum eine Faltung aus der Form-Funktion der Quantenpunkte mit Ihrer Größenverteilung.

lung. Die Form-Funktion ist wiederum selbst eine Faltung der Spitzegeometrie mit der tatsächlichen Form der Quantenpunkte (s. o).

In einem ersten Schritt (1) soll durch die Anwendung des Local Mean Value (LMV) (Lokaler Mittel Wert) Algorithmus die Verteilung (I) von (II) und (III) weitgehend separiert werden. Diese Prozedur ermittelt sukzessive für jeden Pixel des Bildes die mittlere Höhe innerhalb eines quadratischen Fensters geeigneter Fläche  $A_M$ , welches den Pixel umgibt. Dies führt dazu, dass in dem sich ergebenden LMV-Bild kurzreichweitige Höhenfluktuationen, deren laterale Ausdehnungen kleiner als die Kantenlänge des Fensters sind, geglättet werden. Die Fläche  $A_M$  ist optimal gewählt, wenn sich das LMV-Bild dem langreichweitigen Hintergrund des Ausgangsbildes optimal anpasst. Die Prozedur arbeitet umso besser, je größer das Verhältnis zwischen ‘Hintergrund-Pixeln’ und ‘Insel-Pixeln’ im Fenster ist. An simulierten eindimensionalen Teststrukturen wurde die Wirkungsweise des Glättungsfensters für unterschiedliche Kantenlängen evaluiert und das Ergebnis auf den 2D-Fall extrapoliert. Demzufolge ergibt sich ein minimaler Fehler für  $A_M = 1/\rho$ , dies entspricht dem mittleren Einzugsgebiet eines einzelnen QP. Die Dichte  $\rho$  kann zunächst mit dem Auge abgeschätzt werden, und dann nachfolgend iterativ durch einen genaueren Wert ersetzt werden, da der Algorithmus gegenüber einer Variation von  $A_M$  um einen Faktor 2 stabil arbeitet. In Abb. A.1 a, b ist der entsprechend (1) extrahierte Hintergrund dem QP-Ausgangsbild gegenübergestellt ( $A_M = 1 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$ ).

Durch Schritt (2), die Subtraktion des LMV-Bildes Abb. A.1 b vom Ausgangsbild Abb. A.1 a, erhält man nun das hintergrundkorrigierte Bild Abb. A.1 c. Das Histogramm dieses korrigierten Bildes (Abb. A.2 b) weist eine um den Faktor 2 reduzierte Standardabweichung  $\sigma \approx 0,25 \text{ nm}$  gegenüber dem Histogramm des Rohbildes (Abb. A.2 a)  $\sigma \approx 0,5 \text{ nm}$  auf. Die QP-Höhe wird relativ zum Maximum des Histogrammes (Abb. A.2) gemessen, dem die Referenzhöhe  $h_0 = 0 \text{ nm}$  zugeordnet wird. Im Vergleich zweier Linienprofile vor bzw. nach der Korrektur wird die wirkungsweise der Glättung deutlich. Die QP sind nach der Korrektur um eine Hintergrundfluktuation gestreut, die kleiner als die QP Höhe ist (Abb. A.3).

Die Prozedur bringt jedoch einen systematischen absoluten Fehler  $V_{QP}/A_M$  mit sich. Setzt man ein paraboloides Volumen als oberen Grenzfall für das reale QP-Volumen an, lässt sich für eine QP-Basisfläche von  $A_{QP} < 80 \text{ nm}^2$  ein relativer Fehler abschätzen:  $A_{QP}/2 \cdot A_M < 4\%$ .

**Clusterzählverfahren** Auch im korrigierten Bild (Abb. A.1 c bzw. A.3 b) ist noch ein Hintergrund vorhanden, der durch kurzreichweitige Fluktuationen, die von dem LMV-Algorithmus unbeeinflusst bleiben wie Stufenkanten und Rauschen (II) verursacht wird. Daher wird nun in Schritt (3) mit der Abzählroutine ein vertikaler und lateraler Diskriminator als Selektionskriterium angewendet. Diese Parameter ‘definieren’ welche geometrischen Abmessungen eine 3D-Insel haben muss, um als QP gezählt zu werden. Die Wahl von  $0,5 \text{ nm}$  für den vertikalen Diskriminator  $DK_z$  (s. Markierung in Abb. A.2 b bzw. A.3) ist der Definition einer minimalen QP-Höhe von ca. 2 ML äquivalent. Sie hat zur Folge

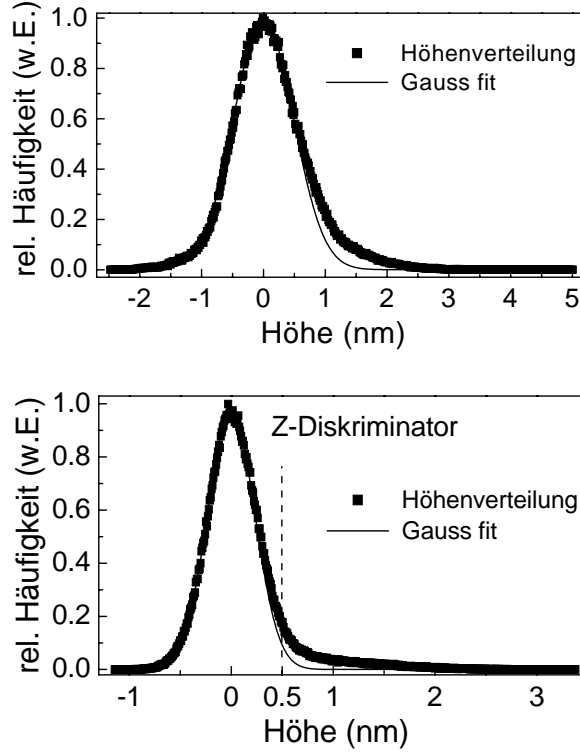


Abbildung A.2: Auswertung eines AFM QP-Bildes. Histogramme a) QP-Ausgangsbild, b) QP-Bild nach Hintergrundkorrektur.

das 97,7 % der Hintergrund Pixel ( $> 2\sigma$  des Hintergrundgauss) eliminiert werden. Nach Anwendung dieses Diskriminators heben sich die Quantenpunkte klar vom Untergrund hervor, der nun als Ebene der Höhe 0,5 nm erscheint (Abb. A.1 d). Die zusätzliche Anwendung eines lateralen Diskriminators  $DK_L$  von 5 nm stellt dabei sicher, dass nur ausgedehnte flächenhafte Strukturen erfasst werden. Die QP-Dichte  $\rho = \rho(DK_Z, DK_L)$  besitzt für die ausgewählten Diskriminatoren ein Plateau. Die verbleibenden Strukturen werden nun mit einer Cluster-Zähl-Routine erfasst, und ihre geometrischen Parameter ausgewertet. Die statistische Unsicherheit des Referenzlevels  $h_0$  legt den Fehler pro QP ( $\pm 0,25$  nm) fest. Die Genauigkeit, mit der die mittlere QP-Höhe an einem einzelnen Bild bestimmt werden kann, ist lediglich durch die Geräteauflösung begrenzt ( $\pm 0,05$  nm). Wird der oben erläuterte Algorithmus auf die statistisch raue 2D-CdSe-Oberfläche angewendet (Abb. 4.4 b), so werden keine Quantenpunkte gezählt (Abb. A.1 e).

## A.2 Reproduzierbarkeit

Um den Einfluss unterschiedlicher Prozess-Parameter auf die thermische Aktivierung zu untersuchen, wurde zunächst ein Standardprozess der QP-Bildung definiert (Kap. 4.2; Abb. 4.5). Nach dem Wachstum des relaxierten ZnSe-Puffers

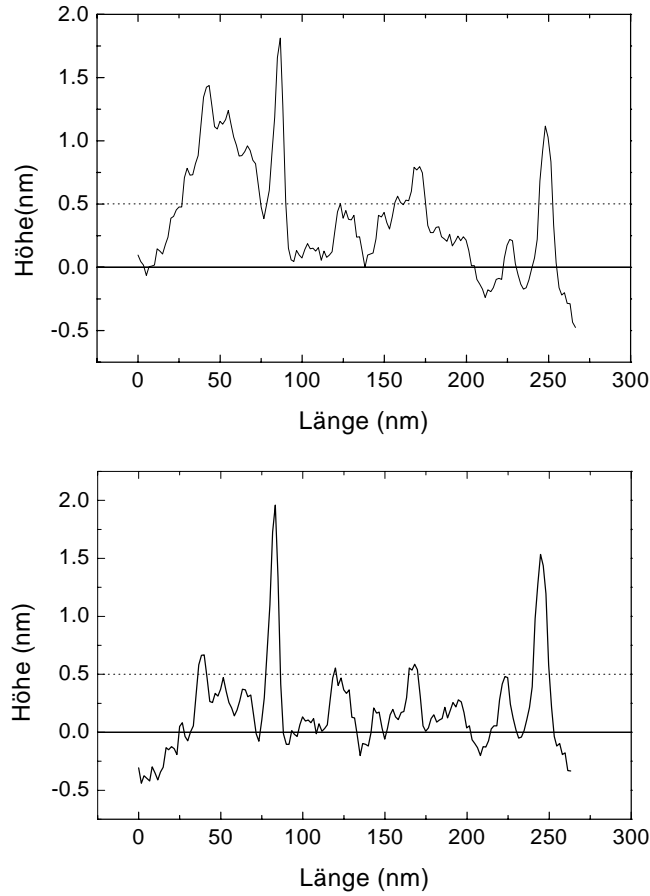


Abbildung A.3: Auswertung eines AFM QP-Bildes. Linienprofil a) QP-Ausgangsbild, b) QP-Bild nach Hintergrundkorrektur.

wird  $T_s$  abgesenkt, und nach einer Glättungspause von 600 s 3ML CdSe im PLE-Modus abgeschieden. 300 s nach Abschluss des CdSe-Wachstums wird die Temperatur mit einer Rampe von 6K/min auf die Reorganisationstemperatur  $T_{reorg}$  erhöht. Nach 40 minütiger Temperung bei  $T_{reorg}$  werden die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt und im UHV-AFM untersucht. Es sei nun im Folgenden vorausgesetzt, dass der Standardprozess eine QP-Grundgesamtheit definiert, die aufgespannt wird durch die Fluktuationen:

- (a) der MBE-Prozess-Parameter (Materialmenge des abgeschiedenen CdSe, Zusammensetzung des Restgases, Inhomogenitäten der Substrattemperatur, Dampfdruckverhältnis)
- (b) der Qualität der Spitzen im AFM.

Beide Faktoren sind aufgrund der geringen Lebensdauer der AFM-Spitzen im Experiment nicht unterscheidbar und legen den Gesamt-Apparatefehler fest. Eine Wiederholung des Wachstumsexperimentes mit dem Standardprozess führt

demnach zu einem QP-Ensemble, welches reproduzierbar Untermenge der QP-Grundgesamtheit ist, die repräsentativ für den gewählten Standardprozess ist. Gemäß dem zentralen Grenzwertsatz nähert sich die Verteilung der arithmetischen Mittelwerte (mittlere QP-Höhe), die an einzelnen statistischen Stichproben ermittelt wurden, welche der gleichen Grundgesamtheit entnommen sind, mit zunehmender Anzahl der Stichproben, einer Normalverteilung an. Es soll zunächst die zum Standardprozess zugehörige QP-Grundgesamtheit charakterisiert werden. Zu diesem Zweck werden AFM-QP-Aufnahmen, die mit unterschiedlichen Cantilevern an unterschiedlichen Probenorten über einen Satz von mehr als 10 Proben, die alle nach dem Standardprozess hergestellt wurden, statistisch ausgewertet. Die Auswertung wird an Quadranten der Größe  $1 \mu\text{m}^2$  mit konstanter Fenstergröße  $A_M$  durchgeführt. Der Fehler von  $\bar{h}$  einer einzelnen Stichprobe der Grundgesamtheit ist durch die Messungenauigkeit gegeben, und beträgt ca. 0,25 nm (s. o.). Dieser Wert definiert die Unsicherheit, mit der  $\bar{h}$  an einer einzelnen Probe bestimmt werden kann. Der aus den Mittelwerten der Stichproben abgeleitete Mittelwert der Grundgesamtheit  $\bar{h}_{GG}$  beträgt  $(1,6 \pm 0,1)$  nm. Basierend auf diesem Wert und seiner statistischen Unsicherheit, der durch die Standardabweichung der Mittelwerte bestimmt ist, lassen sich Signifikanzaussagen formulieren. Es lässt sich differenzieren, ob ein beliebiges QP-Ensemble sich von dieser statistischen Grundgesamtheit der nach dem Standardprozess hergestellten Quantenpunkte statistisch ‘signifikant’ unterscheidet, oder ob es als ‘nicht signifikant verschieden’ zu klassifizieren ist.

Von den charakteristischen Kennwerten der Grundgesamtheit  $\bar{h}_{GG}$  und  $\bar{\rho}_{GG}$  lässt sich  $\bar{h}_{GG}$  präziser als  $\bar{\rho}_{GG}$  bestimmen, da bereits  $\bar{h}$  einen Mittelwert über einige 100 Einzelmessungen darstellt, und somit pro Quadrant einen geringeren relativen Fehler als  $\bar{\rho}$  aufweist. Die ausgewertete Fläche  $1 \mu\text{m}^2$  ist jedoch für eine Bestimmung der Dichte hinreichend. Dies ergibt sich bei einer Unterteilung des Quadranten in kleinere Bereiche. Die ermittelte Dichte dieser ‘Subquadranten’ ist gegenüber der Dichte am Ausgangsquadranten unverändert. Der aus den Mittelwerten der Stichproben abgeleitete Mittelwert der Grundgesamtheit  $\bar{\rho}_{GG}$  beträgt  $(1100 \pm 200)/\mu\text{m}^2$ .



# Literaturverzeichnis

- [1] W. Seifert, N. Carlsson, M. Miller, M.-E. Pistol, L. Samuelson, and L.R. Wallenberg. *Prog. Crystal Growth and Charact.*, 33:423, 1996.
- [2] E. Bauer. *Zeitschrift für Kristallographie*, 110:372, 1958.
- [3] L. Ickert and H. G. Schneider. *Wachstum einkristalliner Schichten*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1983.
- [4] John A. Venables. *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press, 2000.
- [5] I.N. Stranski and L. Krastanov. *Sitzungsber. Akadem. Wiss. Wien*, 146:797, 1938.
- [6] M. Zinke-Allmang, L. C. Feldman, and Grabow M. H. *Surface Science Reports*, 16:377, 1992.
- [7] V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov, P.S. Kopev, and D. Bimberg. *Phs. Rev. Lett.*, 75:2968, 1995.
- [8] V.A. Shchukin and D. Bimberg. *Review of Modern Physics*, 71:1125, 1999.
- [9] I. Daruka and A.-L. Barabasi. *Phys. Rev. Lett.*, 79:3708, 1997.
- [10] L.G. Wang, P. Kratzer, M. Scheffler, and N. Moll. *Phys. Rev. Lett*, 82:4042, 1999.
- [11] M. A. Hermann and H. Sitter. *Molecular Beam Epitaxy*. Springer Verlag, 1996.
- [12] J. A. Venables, G.D.T. Spiller, and M. Hanbücken. *Rep. Prog. Phys.*, 47:399, 1984.
- [13] M.C. Bartelt and J.W. Evans. *Phys. Rev. B*, 46:12675, 1992.
- [14] A. Madhukar. *Surf. Sci.*, 132:344, 1983.
- [15] C. Ratsch, A. Zangwill, P. Smilauer, and D.D. Vvedensky. *Phys. Rev. Lett.*, 72:3194, 1994.

- [16] H.T. Dobbs, D. Vvedensky, A. Zangwill, J. Johansson, N. Carlsson, and W. Seifert. *Phys. Rev. Lett.*, 79:897, 1997.
- [17] M. Schroeder, P. Smilauer, and D.E. Wolf. *Phys. Rev. B*, 55:10814, 1997.
- [18] J.G. Amar and F. Family. *Phys. Rev. Lett.*, 74:2066, 1995.
- [19] T. Nishiniga. *J. Cryst. Growth*, 146:326, 1995.
- [20] C. Ratsch, A. Zangwill, and P. Smilauer. *Surf. Sci.*, 314:L937, 1994.
- [21] M. Schroeder and D.E. Wolf. *Surf. Sci.*, 375:129, 1997.
- [22] A. Barabasi. *Appl. Phys. Lett.*, 70:2565, 1997.
- [23] B. Voigtländer, M. Kästner, and P. Smilauer. *Phys. Rev. Lett.*, 81:858, 1998.
- [24] A. R. Avery, H. T. Dobbs, D. M. Holmes, B.A. Joyce, and D.D. Vvedensky. *Phys. Rev. Lett.*, 79:3938, 1997.
- [25] V. M. Kaganer and K. H. Ploog. *Sol. Stat. Com.*, 117:337, 2001.
- [26] P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G.R. Bell, B.A. Joyce, and T.S. Jones. *Phys. Rev. B*, 58:R15981, 1998.
- [27] I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, J. M. Garcia, and P. M. Petroff. *Phys. Rev. Lett.*, 85:1694, 2000.
- [28] X.Z. Liao, J. Zou, and J.H. Cockayne. *Phys. Rev. B*, 60:15605, 1999.
- [29] S. A. Chaparro, J. Drucker, Y. Zhang, D. Chandrasekhar, Mcartney M. R., and D. J. Smith. *Phys. Rev. Lett.*, 83:1199, 1999.
- [30] J.A. Floro, E. Chason, L.B. Freund, R.D. Twisten, R.Q. Hwang, and G.A. Lucadamo. *Phys. Rev. B*, 59:1990, 1999.
- [31] D. Bimberg and M. Grundmann. *Quantum Dot Heterostructures*. Wiley, Chichester, 1999.
- [32] F. Flack, N. Samarth, V. Nikitin, P.A. Crowell, J. Shi, and D.D. Awschalom. *Phys. Rev. B*, 54:R17312, 1996.
- [33] S.H. Xin, P.D. Wang, A. Yin, C. Kim, M. Dobrowolska, J.L. Merz, and J.K. Furdyna. *Appl. Phys. Lett.*, 69:3884, 1996.
- [34] H. Kirmse, R. Schneider, M. Rabe, W. Neumann, and F. Henneberger. *Appl. Phys. Lett.*, 72:1329, 1998.
- [35] T. Kümmel, R. Weigand, G. Bacher, A. Forchel, K. Leonardi, D. Hommel, and H. Selke. *Appl. Phys. Lett.*, 73:3105, 1998.

- [36] C.S. Kim, M. Kim, J.K. Furdyna, M. Dobrowolska, S. Lee, H. Rho, L.M. Smith, H.E. Jackson, E.M. James, Y. Xin, and N.D. Browning. *Phys. Rev. Lett.*, 85:1124, 2000.
- [37] E. Kurtz, J. Shen, M. Schmidt, M. Grün, S. K. Hong, D. Litvinov, D. Gerthsen, T. Oka, T. Yao, and C. Klingshirn. *Thin Solid Films*, 367:68, 2000.
- [38] D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, and N.N. Ledentsov. *Phys. Rev. B*, 61:16819, 2000.
- [39] N. Peranio, A. Rosenauer, D. Gerthsen, S.V. Sorokin, I.V. Sedova, and S.V. Ivanov. *Phys. Rev. B*, 61:16015, 2000.
- [40] M. Strassburg, Th. Deniozou, A. Hoffmann, R. Heitz, U.W. Pohl, D. Bimberg, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, S. Schwedhelm, K. Lischka, and D. Schikora. *Appl. Phys. Lett.*, 76:685, 2000.
- [41] M. Rabe, M. Lowisch, F. Kreller, P. Schäfer, T. Flissikowski, and F. Henneberger. *Proceedings of 24th ICPS, Jerusalem 1998, D. Gershoni, World Scientific Press*, 1999.
- [42] T. Passow, H. Heinke, J. Falta, K. Leonardi, and D. Hommel. *Appl. Phys. Lett.*, 77:3544, 2000.
- [43] T. Kümmel, R. Weigand, G. Bacher, A. Forchel, K. Leonardi, D. Hommel, and H. Selke. *App. Phys. Lett.*, 73:3105, 1998.
- [44] S. Lee, I. Daruka, C.S. Kim, A.L. Barabasi, J.L. Merz, and J.K. Furdyna. *Phys. Rev. Lett.*, 81:3479, 1998.
- [45] K. Leonardi, H. Heinke, K. Ohkawa, D. Hommel, H. Selke, F. Gindele, and U. Woggon. *Appl. Phys. Lett.*, 71:1510, 1997.
- [46] M. Rabe, M. Lowisch, F. Kreller, and F. Henneberger. *Phys. Stat. Sol. B*, 202:817, 1997.
- [47] M. Grün, F. Fünfrock, P. Schunk, Th. Schimmel, M. Hetterich, and C. Klingshirn. *Appl. Phys. Lett.*, 73:1343, 1998.
- [48] M. Lowisch, M. Rabe, B. Stegemann, and F. Henneberger. *Phys. Rev. B*, 54:R11074, 1996.
- [49] P. Kratzert, M. Rabe, and F. Henneberger. *Phys. Stat. Sol.*, 224:179, 2001.
- [50] M. Ohishi, H. Saito, M. Yoneta, T. Ichikawa, and T. Fujimoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39:4584, 2000.
- [51] K. Maehashi, N. Yasui, Y. Murase, A. Shikimi, and H. Nakashima. *Appl. Surf. Sci.*, 166:322, 2000.

- [52] D. Schikora, S. Schwedhelm, D. J. As, K. Lischka, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, M. Strassburg, A. Hoffmann, and D. Bimberg. *Appl. Phys. Lett.*, 76:418, 2000.
- [53] K. Arai, T. Hanada, and T. Yao. *J. Cryst. Growth*, 214:703, 2000.
- [54] R. Fielderling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, A. Schmidt, A. Waag, and L.W. Molenkamp. *Nature*, 402:787, 1999.
- [55] J.K. Furdyna. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4:2002, 1986.
- [56] K. Yanata, K. Suzuki, and Y. Oka. *J. Appl. Phys.*, 73:4595, 1993.
- [57] N. Takahashi, K. Takabayashi, I. Souma, and Y. Oka. *J. Appl. Phys.*, 87:6469, 2000.
- [58] N. Takahashi, K. Takabayashi, E. Shirado, I. Souma, J.X. Shen, and Y. Oka. *J. Cryst. Growth*, 87:6469, 2000.
- [59] Michael Rabe. *Molekularstrahlepitaxie von Quantenstrukturen breitlückiger II-VI-Halbleiter*. PhD thesis, Institut für Physik, Humboldt Universität zu Berlin, 1998.
- [60] C.S. Kim, M. Kim, S. Lee, J. Kossut, J.K. Furdyna, and M. Dobrowolska. *J. Cryst. Growth*, 214/215:395, 2000.
- [61] G. Bacher, H. Schörning, M.K. Welsch, S. Zaitsev, V.D. Kulakovskii, A. Forchel, S. Lee, M. Dobrowolska, J.K. Furdyna, B. König, and W. Ossau. *Appl. Phys. Lett.*, 79:524, 2001.
- [62] Y. Terai, S. Kuroda, and K. Takita. *Appl. Phys. Lett.*, 76:2400, 2000.
- [63] Y. Terai, S. Kuroda, K. Takita, T. Okuno, and Y. Masumoto. *Appl. Phys. Lett.*, 73:3757, 1998.
- [64] Nils Hoffmann. *Molekularstrahlepitaxie von breitlückigen II-VI-Halbleitern*. PhD thesis, Institut für Physik, Humboldt Universität zu Berlin, 1995.
- [65] I. Hernandez-Calderon and H. Höchst. *Phys. Rev. B*, 27:4961, 1983.
- [66] Z.G. Pinsker. *Electron Diffraction*. Butterworth Scientific Publications, London, 1953.
- [67] J. Griesche. *J. Cryst. Growth*, 149:141, 1995.
- [68] W. Braun. *Applied RHEED*. Springer, Berlin Heidelberg, 1999.
- [69] U. Korte and G. Meyer-Ehmsen. *Surf. Sci.*, 232:367, 1990.
- [70] Landolt-Börnstein. *New Series, Group III*. Springer. Berlin, 1987.

- [71] M. Rabe, M. Lowisch, and F. Henneberger. *J. Cryst. Growth*, 184/185:248, 1998.
- [72] J.J. Harris, B.A. Joyce, and P.J. Dobson. *Surf. Sci.*, 103:L90, 1980.
- [73] T. Skamoto, H. Funabashi, K. Ohta, T. Nagakawa, N. J. Kawai, and T. Kojima. *Jap. J. Appl. Phys.*, 23:L657, 1984.
- [74] G. Binnig, C.F. Quate, and C. Gerber. *Phys. Rev. Lett.*, 56:930, 1986.
- [75] Roland Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. Cambridge University Press, 1994.
- [76] J.R. Colton, A. Engel, J.E. Frommer, A.A. Gaub, H.E. Gewirth, R. Guckenberger, J. Rabe, W.M. Heckl, and B. Parkinson. *Procedures in Scanning Probe Microscopes*. Wiley, Chichester, 1998.
- [77] U.D. Schwartz, O. Zwörner, P. Köster, and R. Wiesendanger. *Phys Rev. B*, 56:6987, 1997.
- [78] U.D. Schwartz, O. Zwörner, P. Köster, and R. Wiesendanger. *Phys Rev. B*, 56:6997, 1997.
- [79] S. Grafstöm, M. Neitzert, T. Hagen, J. Ackermann, R. Neumann, O. Probst, and M. Wörtge. *Nanotechnology*, 4:143, 1993.
- [80] R.J. Warmack, X.-Y. Zheng, T. Thundai, and D.P. Allison. *Rev. Sci. Instrum.*, 65:394, 1994.
- [81] P. Schäfer, Le Thi Hai, and R. Köhler. *J. Appl. Cryst.*, 31:113, 1998.
- [82] A. Garcia and E. Northrup. *Appl. Phys. Lett.*, 65:708, 1994.
- [83] J. Reichow, J. Griesche, N. Hoffmann, C. Muggelberg, H. Rossmann, L. Wilde, H. Henneberger, and K. Jacobs. *J. Cryst. Growth*, 131:277, 1993.
- [84] N. Samarth, H. Luo, J. Furdyna, S. B. Qadri, Y. R. Lee, A. K. Ramdas, and N. Otsuka. *Appl. Phys. Lett.*, 54:2680, 1989.
- [85] B. A. Joyce, P. J. Neave, K. Woodbridge, J. Zhang, P. K. Larsen, and B. Bolger. *Surf. Sci.*, 168:423, 1986.
- [86] J. Tersoff and F. K. LeGoues. *Phys. Rev. Lett.*, 72:3570, 1994.
- [87] M. Rabe. *Persönliche Mitteilung*, 2000.
- [88] Martin Lowisch. PhD thesis, Institut für Physik, Humboldt Universität zu Berlin, 1998.
- [89] A. Rosenauer and D. Gerthsen. *Ultramicroscopy*, 76:49, 1999.

- [90] P. Kratzert, M. Rabe, and F. Henneberger. *Phys. Rev. Lett.*, 83:239, 1999.
- [91] B.P. Zhang, Manh D.D., K. Wakatsuki, and y. Segawa. *Appl. Phys. Lett.*, 77:3950, 2000.
- [92] D. Hommel, K. Leonardi, H. Heinke, H. Selke, K. Ohkawa, F. Gindele, and U. Woggon. *Phys. Stat. Sol.*, 202:835, 1997.
- [93] N.N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kirstaedter, O. Schmidt, R. Heitz, J. Böhrer, D. Bimberg, V.M. Ustinov, V.A. Shchukin, Kop'ev P.S., Zh. I. Alferov, S.S. Ruvimov, P. Kosogov, P. Werner, U. Richter, U. Gösele, and Heydenreich. *Solid-State Electron.*, 40:785, 1996.
- [94] Marc Thomas Kuttler. *Diffusionsinduzierte Durchmischung von II-VI Heterostrukturen: Mechanismen und technologische Anwendung*. PhD thesis, Fachbereich 4 (Physik), Technische Universität Berlin, 1998.
- [95] G. Weidemann, J. Griesche, and K. Jacobs. *J. Cryst. Growth.*, 133:75, 1993.
- [96] O. Brandt, K. Ploog, R. Bierwolf, and M. Hohenstein. *Phys. Rev. Lett.*, 68:1339, 1992.
- [97] W. P. Gillin and D. J. Dunstan. *Phys. Rev. B*, 50:7495, 1994.
- [98] N.E.B. Cower, P.C. Zalm, P. van der Sluis, D.J. Gravesteijn, and W.B. . Boer. *Phys. Rev. Lett.*, 72:2585, 1994.
- [99] Holm Kirmse. *Transmissionselektronenmikroskopie an Quantenpunktstrukturen*. PhD thesis, Institut für Physik, Humboldt Universität zu Berlin, 2001.
- [100] Holm Kirmse. *Persönliche Mitteilung*, 2001.
- [101] A. Hundt, T. Flissikowski, M. Lowisch, M. Rabe, and F. Henneberger. *Phys. Stat. Sol.*, 224:159, 2001.
- [102] M. Nawrocki, Y. Rubo, J.P. Lascary, and D. Coquillat. *Phys. Rev. B*, 52:R2241, 1995.
- [103] J. Puls, V.V. Rossin, F. Henneberger, and R. Zimmermann. *Phys. Rev. B*, 54:4974, 1996.
- [104] H.J. Lozykowski and V.K. Shastri. *J. Appl. Phys.*, 69:3235, 1991.
- [105] O. Goede and W. Heimbrodt. *Phys. Stat. Sol. B*, 146:11, 1988.
- [106] J. Puls, M. Rabe, H.-J. Wünsche, and F. Henneberger. *Phys. Rev. B*, 60:R16303, 1999.

# Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. F. Henneberger für die Unterstützung, die Diskussionen und die Anregungen, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt weiterhin den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe ‘Physikalische Grundlagen der Photonik’ für die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Insbesondere danke ich Herrn Dr. M. Rabe für seine praktische Hilfe und kritische Begleitung. Herrn Dr. J. Puls, Herrn T. Flissikowski und Herrn A. Hundt danke ich für die Durchführung der optischen Untersuchungen. Den Mitarbeitern im MBE-Labor danke ich für die gute Zusammenarbeit in einem freundlichen Arbeitsklima.

Bei Herrn Dr. P. Schäfer bedanke ich mich für die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen und für die vielen hilfreichen Diskussionen.

Dem Laboratorium für Elektronenstrahlmikroskopie der Universität Karlsruhe um Frau Prof. D. Gerthsen danke ich für die TEM-Untersuchungen und CELFA-Auswertung der CdSe/ZnSe-Strukturen, insbesondere Herrn D. Litvinov für die gute Kooperation.

Bei der Arbeitsgruppe ‘Kristallographie’ von Herrn Prof. W. Neumann bedanke ich mich für die TEM-Untersuchungen der (Cd,Mn)Se/ZnSe-Strukturen, insbesondere Herrn Dr. H. Kirmse.

Herrn Dr. S. Rogaschewski danke ich für die REM-Untersuchungen.



# Tabellarischer Lebenslauf

Name: Philipp Kratzert

Geburtsdatum: 30.12.1970

Geburtsort: Heidelberg

Familienstand: ledig

Schulbildung:	1977 - 1981	Grundschule
	1981 - 1990	Gymnasium, Allgemeine Hochschulreife

Studium:	1990 - 1993	Studium an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg in der Fachrichtung Physik
	1993 - 1997	Weiterführung des Studiums an der Technischen Universität Berlin, Diplom

Thema der Diplomarbeit: *Transportverhalten heißer Elektronen in SrS:Ce Dünnschichten*

Berufspraxis:	7/1997-12/1997	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Heinrich-Hertz-Institut für Nachrichtentechnik in Berlin
	seit 1/1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin , Labor für Molekularstrahlepitaxie

# Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig ohne fremde Hilfe verfasst zu haben und nur die angegebene Literatur und Hilfsmittel verwendet zu haben.

15. Februar 2002

Philipp Kratzert